

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Pharmacie)

PAR

A. A. VAN DER KLOESPHARMACIEN MILITAIRE DE 1^{re} CLASSE DE L'ARMÉE DES INDES ORIENTALES NÉERLANDAISES

Né à Metz, le 13 janvier 1880

Contribution à l'étude

DES

HYDRAZONES GLYOXYLIQUES CHLORÉES*Soutenue le 30 juillet 1914 devant le Jury d'examen*

EXAMINATEURS DE LA THÈSE : { MM. FAVREL, professeur, *Président*
GUÉRIN, professeur, } *Juges.*
GIRARDET, agrégé, }

NANCY

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

18, RUE DES GLACIS, 18

1914

Thèse
Nancy
1914.

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Pharmacie)

PAR

A. A. VAN DER KLOESPHARMACIEN MILITAIRE DE 1^{re} CLASSE DE L'ARMÉE DES INDES ORIENTALES NÉERLANDAISES

Né à Metz, le 13 janvier 1880

Contribution à l'étude

DES

HYDRAZONES GLYOXYLIQUES CHLORÉES*Soutenue le 30 juillet 1914 devant le Jury d'examen*

EXAMINATEURS DE LA THÈSE : { MM. FAVREL, professeur, *Président*
GUÉRIN, professeur, } *Juges.*
GIRARDET, agrégé, }



NANCY

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

18, RUE DES GLACIS, 18

1914

UNIVERSITÉ DE NANCY

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Directeur : M. BRUNTZ, I ^U, ^{Ph}.

Assesseur : M. FAVREL, I ^U.

Professeurs :

MM. BRUNTZ, I ^U ^{Ph}	Matière médicale.
FAVREL, I ^U	Chimie.
GRÉLOT, I ^U	Pharmacie galénique.
GUÉRIN, I ^U	Toxicologie et Analyse chimique.
LAVIALLE, chargé du cours	Histoire naturelle (Botanique).
SARTORY, A ^U ^{Ph} , chargé du cours.	Pharmacie chimique.

Agrégé :

M. GIRARDET, I ^U	Chimie et toxicologie.
---------------------------------------	------------------------

Chargés de Cours :

MM. FAVREL, I ^U	Chimie minérale et Minéralogie.
GRÉLOT, I ^U	Hydrologie et Géologie.
GIRARDET, I ^U	Physique.
HOLLANDE.	Histoire naturelle (Zoologie).
SARTORY, A ^U , ^{Ph}	Microbiologie.
DAMIENS, A ^U	Chimie biologique.
VERNIER, A ^U	Hygiène.
N.	Législation et Déontologie

Chefs de Travaux :

MM. GIRARDET, I ^U	Chimie, Analyse chimique et Toxicologie.
PILLOT, I ^U , chargé des travaux . .	Physique.
HOLLANDE.	Micrographie.
ROCHE	Pharmacie.

Secrétariat :

MM. ROVEL, I ^U, secrétaire.

BERTRAND, I ^U }
 TRIBOLET, . . } commis.

Secrétaire honoraire : M. F. LAMBERT DES CILLEULS, ^{Ph}, M, I ^U.

L'École a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les improuver.

A MON CHER ONCLE

MONSIEUR L. J. J. VAN DER KLOES

*Hommage de ma profonde
et éternelle reconnaissance*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR G. FAVREL

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Hommage de reconnaissance

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

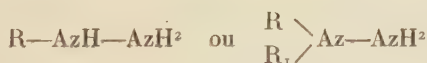
DES

HYDRAZONES GLYOXYLIQUES CHLORÉES

INTRODUCTION

On désigne sous le nom d'hydrazones des corps qui résultent de l'action des dérivés monosubstitués et bisubstitués dissymétriques des hydrazines sur les aldéhydes et les cétones ou encore sur les corps à fonction aldéhydique et cétonique.

L'hydrazène ou diamidogène de Curtius, ayant pour formule $\text{AzH}^2 - \text{AzH}^2$, les seules hydrazines susceptibles d'engendrer des hydrazones par leur action sur les aldéhydes ou les cétones, auront donc pour formule générale :



Les hydrazines secondaires du deuxième type s'unissent, par exemple, molécule à molécule avec une aldéhyde, comme l'éthanal, pour former une hydrazone, avec élimination d'une molécule d'eau, de sorte que la réaction est nécessairement représentée par l'équation :



Avec une cétone, comme la propanone, les mêmes

hydrazines secondaires réagissent d'une façon semblable et fournissent également des hydrazones, dont la formation s'explique par une équation analogue à la précédente :

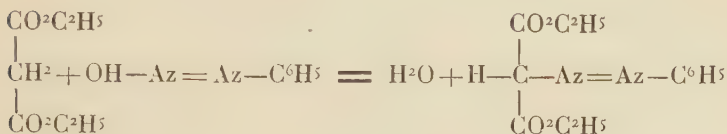


De ce mode de formation il résulte que, dans les corps ainsi obtenus, il existe une double liaison entre l'atome d'azote et l'atome de carbone qui était relié auparavant avec l'oxygène de la fonction aldéhydrique ou cétonique.

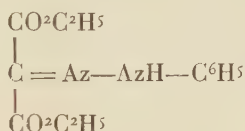
On peut démontrer expérimentalement que la même double liaison existe dans les corps qui résultent de l'action des hydrazines primaires sur les aldéhydes ou les cétones. C'est pour cette raison que l'on a réuni dans un même groupe, sous le nom d'hydrazones, les corps qui résultent de l'action des aldéhydes, des cétones ou des corps renfermant l'une de ces deux fonctions, sur les hydrazines primaires ou secondaires.

Le mode de formation et la constitution des hydrazones semblaient faire prévoir qu'il n'était pas possible de préparer ces corps par des réactions différentes de celles précitées. Cependant, les études faites depuis quelques années ont montré que l'on pouvait obtenir, dans quelques cas, des hydrazones, en faisant réagir des hydrates diazoïques sur les corps qui renferment dans leur molécule un groupement $\text{— CH}_2 \text{—}$ compris entre deux radicaux fortement électro-négatifs (groupement méthénique) comme fonctions acides, cétoniques, nitrées, etc. Dans certains cas, en effet, on a pu identifier les produits ainsi obtenus avec ceux qui résultent de l'action des hydrazines primaires sur des corps à fonction cétonique. On obtient, par exemple, en faisant réagir la phénylhydrazine sur le mésoxalate

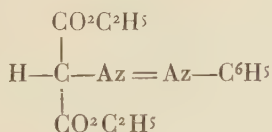
d'éthyle, un corps identique à celui obtenu en faisant réagir l'hydrate de diazobenzène sur le malonate d'éthyle. C'est là une réaction anormale, car l'action du malonate d'éthyle sur le chlorure de diazobenzène semblerait devoir s'expliquer par l'équation :



qui attribue au corps obtenu la constitution d'un azoïque mixte et non celle de l'hydrazone mésoxalique, soit :



Une pareille anomalie ne peut s'expliquer qu'en admettant que le corps :

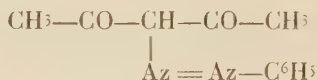


est instable et se transforme en son isomère plus stable, l'hydrazone-mésoxalate d'éthyle.

Malheureusement, il n'est pas toujours possible d'identifier aussi simplement les corps obtenus par des réactions différentes, certaines hydrazones devant servir de terme de comparaison ne pouvant parfois pas s'obtenir directement. Il résulte de là que la constitution de ces corps est souvent restée incertaine, et

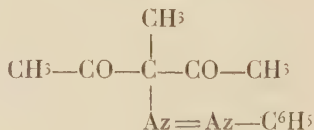
que les mêmes corps, qui ont été classés par certains auteurs parmi les hydrazones, ont été considérés par d'autres comme des azoïques mixtes.

Parfois même, certains auteurs ont cru avoir obtenu dans la même réaction une hydrazone et un azoïque mixte, oubliant que les corps possédant l'une ou l'autre de ces constitutions peuvent toujours exister sous deux formes stéréo-isomériques inégalement stables. Quoi qu'il en soit, quand les corps obtenus dans ces réactions ne peuvent être comparés avec les hydrazones obtenues directement, on peut souvent établir leur fonction d'hydrazone en suivant une méthode analogue à celle qui a permis à M. FAVREL d'établir la constitution d'un certain nombre de corps, et dont voici un exemple. Si on fait réagir le chlorure de diazobenzène sur l'acétylacétone, on obtient un corps découvert par CLAISEN⁽¹⁾, désigné par lui sous le nom de benzène-azoacétylacétone et auquel il attribuait la constitution :



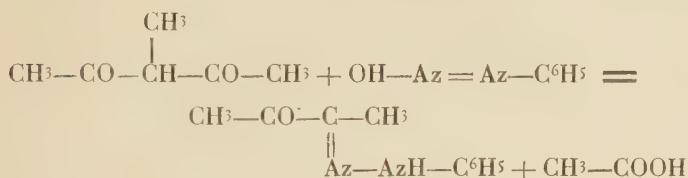
qui en fait un azoïque mixte.

M. FAVREL a pensé que, si telle était la constitution de ce corps, on devait pouvoir obtenir avec un dérivé alcoylé quelconque de l'acétylacétone, comme la méthylacétylacétone, un corps de constitution analogue, c'est-à-dire :



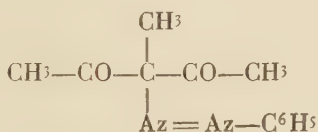
(1) CLAISEN et BEYER, *B. d. ch. Ges.*, t. XXI, p. 107, ann. 1888

Or, l'expérience lui a montré que la réaction était tout autre et pouvait se traduire par l'équation suivante :

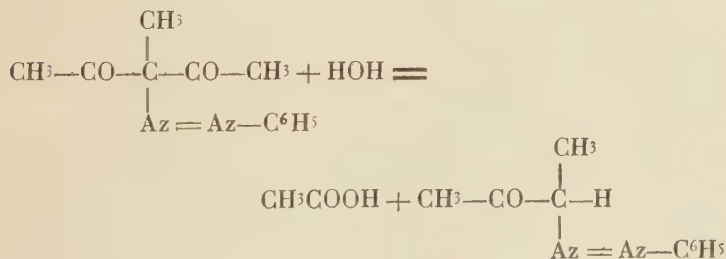


Ainsi, la méthylacétylacétone mise en présence de l'hydrate de diazobenzène ne donne pas l'azoïque mixte correspondant, dont la constitution a été donnée précédemment, mais bien la monohydrazone du diacétyl, qui a pu être obtenue directement.

M. FAVREL fait remarquer que si le corps :

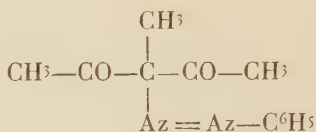


s'était produit transitoirement, sa décomposition par l'eau s'expliquerait par l'équation :

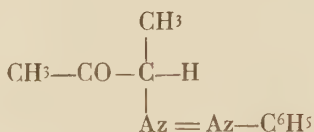


c'est-à-dire qu'on obtiendrait un azoïque mixte, isomère de l'hydrazone du diacétyl. L'expérience ayant

montré que le produit ultime de cette réaction était l'hydrazone du diacétyle, il faut en conclure que, pas plus l'azoïque mixte de formule :



que celui qui devrait résulter de sa décomposition par l'eau, soit :



ne sont stables dans les conditions habituelles et nécessaires de production de ces réactions.

De nombreuses réactions de ce genre ont été par la suite effectuées par M. FAVREL et l'ont constamment conduit à des conclusions concordantes, à savoir que :

1° Les hydrates diazoïques réagissent sur les corps méthéniques, pour donner des hydrazones;

2° Les méthéniques substitués (corps renfermant le groupe méthine) à radicaux acides sont décomposés par les hydrates diazoïques, avec formation d'une hydrazone et élimination du radical acide à l'état d'acide correspondant.

C'est par cette méthode qu'a pu être déterminée la nature des produits résultant de l'action des hydrates diazoïques ou tétrazoïques sur les éthers cyanacétiques ⁽¹⁾ ⁽²⁾, éthers maloniques ⁽³⁾, sur l'acétylacé-

(1) FAVREL, *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXII, p. 844, ann. 1896.

(2) FAVREL, *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXVII, p. 116, ann. 1898.

(3) FAVREL, *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXVIII, p. 829, ann. 1899.

tone ⁽¹⁾, sur les éthers acétylacétiques ⁽²⁾, éthers acétylacétiques γ chlorés ⁽³⁾, éthers acétylacétiques γ bromés ⁽⁴⁾, éthers oxalacétiques ⁽⁵⁾.

Mais, en même temps que la constitution des produits obtenus dans ces réactions pouvait être élucidée, on obtenait des hydrazones nouvelles dont l'obtention est difficile, souvent même impossible, par les procédés classiques. C'est ainsi qu'ont pu être obtenues les hydrazones pyruviques ⁽⁶⁾, les hydrazones mésoxaliques ⁽⁷⁾, les hydrazones du diacétyle et de ses homologues supérieurs ⁽⁸⁾, les hydrazones du cyanure d'acétyle ⁽⁹⁾, et enfin les hydrazones du chloroxalate d'éthyle ou glyoxylate d'éthyle chloré, dont l'étude fera l'objet de ce travail.

Avant d'aller plus loin, j'ai une dette de gratitude à acquitter. Je remercie M. le D^r BRUNTZ, directeur de l'École Supérieure de Pharmacie de Nancy, pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé, quand je suis venu lui demander d'entreprendre le présent travail dans cette École de Nancy, dont la réputation m'avait attiré et qu'il dirige avec une autorité bien reconnue.

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie de l'École Supérieure de Pharmacie. Je l'ai entrepris sur les indications de M. le Professeur FAVREL. Avec son amabilité bien connue, il m'a ouvert

(1) FAVREL, *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXVIII, p. 318, ann. 1899.

(2) FISCHER et JOURDAN, *B. d. ch. Ges.*, t. XVI, p. 2241, ann. 1883; JAPP et KLINGEMANN, *B. d. ch. Ges.*, t. XX, p. 2942, ann. 1887.

(3) FAVREL, *C. R. Ac. Sc.*, t. CXL, p. 194, ann. 1907.

(4) FAVREL, *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 4^e série, t. I, p. 1238, ann. 1907.

(5) RABISCHONG, *Thèse de doctorat d'université (Pharmacie)*, 1903. Nancy. Berger-Levrault, éditeurs.

(6) FAVREL, *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXII, p. 1360, ann. 1901.

(7) FAVREL, *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXVIII, p. 829, ann. 1899.

(8) FAVREL, *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXII, p. 41, ann. 1901.

(9) FAVREL, *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXII, p. 983, ann. 1901.

son laboratoire. C'est grâce à l'autorité acquise par cet éminent Maître dans la science qu'il professe, à sa générosité, à ses précieux conseils que j'ai pu, dans le court temps dont je disposais, exposer quelques résultats intéressants. Je ne saurais mieux m'acquitter envers M. le Professeur FAVREL, qu'en lui faisant l'hommage de ce modeste travail, faible gage de mes sincères remerciements et de mon inaltérable reconnaissance.

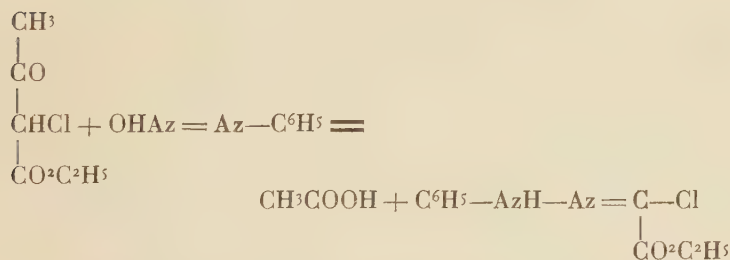
Je n'oublierai pas non plus M. R. TRIMBACH, pour l'amitié qu'il m'a témoignée, pour l'intérêt qu'il m'a porté au cours de mes recherches, pour l'aide qu'il m'a prodiguée, ce dont je garderai un souvenir reconnaissant.

HISTORIQUE

Les premières recherches sur les phénylhydrazones glyoxyliques chlorées ont été effectuées en 1902 par M. FAVREL ⁽¹⁾.

En faisant réagir les hydrates diazoïques correspondant à l'aniline, à l'ortho et à la paratoluidine, soit sur l'acétylacétate de méthyle chloré α , soit sur l'acétylacétate d'éthyle chloré α , il obtint des produits qu'il considéra de suite comme des hydrazones, en raison même de leur mode de production.

Il fut ainsi amené à représenter ces réactions par des équations semblables à la suivante, qui concerne l'action de l'hydrate de diazobenzène sur l'acétylacétate d'éthyle chloré α :



Le corps ainsi obtenu, dénommé phénylhydrazone du glyoxylate d'éthyle chloré, fond très exactement à 80°-81°, et peut être obtenu à l'état de pureté absolue.

En 1905, l'étude des hydrazones glyoxyliques chlorées fut reprise par Douglas Anderson BOWACK et

(1) FAVREL, *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXIV, p. 1312, ann. 1902.

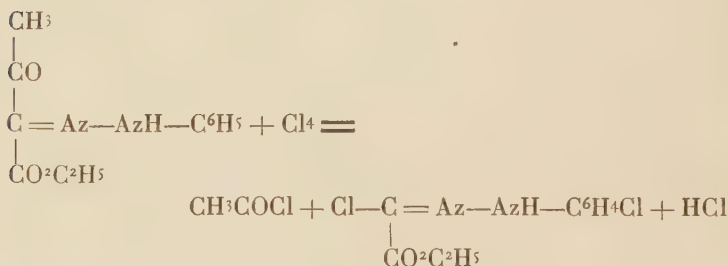
Arthur LAPWORTH ⁽¹⁾ qui, dans leur travail, ne firent même pas mention des travaux exécutés sur ce sujet par M. FAVREL. Ces auteurs décrivirent ainsi quelques-uns des dérivés déjà signalés par M. FAVREL en 1902 et en particulier la phénylhydrazone du glyoxylate d'éthyle chloré, corps auquel ils attribuèrent comme point de fusion 70°-71°, alors que celui indiqué par M. FAVREL était de 80°-81°.

Les modes de préparation indiqués par ces auteurs sont au nombre de deux.

Certaines de ces hydrazones ont été obtenues par l'action des hydrates diazoïques sur l'acétylacétate d'éthyle chloré : ce sont la phénylhydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle et la paratolyldiazone du chloroglyoxylate d'éthyle.

D'autres hydrazones glyoxyliques chlorées ou bromées ont été préparées par ces auteurs ⁽²⁾, par l'action du chlore ou du brome sur les hydrazones de l'acétylacétate d'éthyle.

Dans ce dernier cas, on peut représenter l'action du chlore par l'équation suivante :



(1) Douglas Anderson BOWACK et Arthur LAPWORTH, *Proceedings Chem. Soc.*, t. XXI, p. 257, ann. 1905 et *J. Chem. Soc.*, London, t. LXXXVII, p. 1854, ann. 1905.

(2) Ils ont pu, par cette méthode, obtenir les hydrazones glyoxyliques chlorées correspondantes aux chloranilines, bromanilines, nitrilanilines décrites dans le premier chapitre de ce travail et préparées du reste par un procédé différent.

Enfin, les mêmes auteurs décrivent la phénylhydrazone du bromoxalate d'éthyle et disent l'avoir obtenue par l'action de l'hydrate de diazobenzène sur l'acétylacétate d'éthyle α bromé. Il convient de faire les plus grandes réserves sur l'existence de ce corps, car il est en opposition avec les résultats obtenus dans les mêmes circonstances par M. FAVREL⁽¹⁾. Celui-ci n'a, en effet, pu obtenir que des corps dont la composition est voisine de celle des hydrazones de l'acétylacétate d'éthyle γ bromé et non les hydrazones du bromoglyoxylate d'éthyle.

Tel était l'état de la question au moment où, sur les conseils de M. FAVREL, j'en ai repris l'étude.

Je diviserai mon travail en six chapitres:

Le premier chapitre aura trait à l'extension de la réaction de l'acétylacétate d'éthyle α chloré sur les hydrates diazoïques.

Dans un deuxième chapitre, j'étudierai l'action des hydrates bis-diazoïques sur l'acétylacétate d'éthyle chloré α .

Le troisième chapitre comprendra l'étude de l'action de divers acides β cétoniques homologues de l'acide acétique, sur les hydrates diazoïques.

Le chapitre IV comprendra l'étude des propriétés générales des hydrazones.

Dans le chapitre V, j'étudierai la transformation de quelques-uns des corps obtenus précédemment, en dihydrotétrazines.

Le chapitre VI aura trait à l'étude de l'action des hydrazones glyoxyliques chlorées sur le cyanure de potassium.

Je terminerai par quelques conclusions.

(1) FAVREL, *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 4^e série, t. I, p. 1238, ann. 1907.

CHAPITRE I

ACTION DES HYDRATES DIAZOÏQUES SUR L'ÉTHÉR ACÉTYLACÉTIQUE α CHLORÉ

Les hydrates diazoïques sur lesquels cette étude a porté, sont ceux qui correspondent :
aux anilines chlorées ortho, méta et para ;
aux anilines bromées ortho, méta et para ;
aux nitranelines ortho, méta et para ;
aux acides amido-benzoïques ortho, méta et para.

Tous ces corps, anilines chlorées, bromées, nitrées, etc., se trouvent dans le commerce à un état de pureté suffisant pour qu'on n'ait pas besoin de leur faire subir une purification plus complète. Du reste, ces produits, vendus comme purs, ont effectivement des points de fusion ou d'ébullition très voisins de ceux indiqués par les auteurs.

Comme éther acétylacétique, j'ai employé le produit commercial, c'est-à-dire celui qui passe à la distillation entre 175° — 185°. Il est suffisamment pur et est employé dans l'industrie, sans autre purification, pour l'obtention de l'antipyrine notamment.

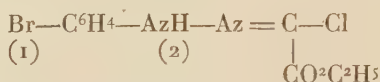
L'éther acétylacétique α chloré nécessaire à l'étude qui fait l'objet des premiers chapitres de ce travail, a été obtenu par la méthode de Allihn (1), c'est-à-dire

(1) ALLIHN, *B. d. ch. Ges.*, t. II, p. 569, ann. 1878.

par l'action du chlorure de sulfuryle sur l'acétylacétate d'éthyle. La réaction étant quantitative, il suffit de laver le produit de la réaction à l'eau, pour obtenir, après dessiccation sur le sulfate de soude anhydre, l'acétylacétate d'éthyle chloré α , très sensiblement pur.

ORTHOBROMOPHÉNYLÈNEHYDRAZONE DU GLYOXYLATE D'ÉTHYLE CHLORÉ

Orthobromophénylènehydrazone du chloroéthanalate
d'éthyle.



Un dixième de molécule d'orthobromaniline est introduit dans un vase à précipité avec 200 centimètres cubes d'eau et 30 centimètres cubes, soit environ 3/10 de molécule, d'acide chlorhydrique.

Le mélange est additionné de glace et ensuite, peu à peu, de 100 centimètres cubes de solution normale de nitrite de soude, en ayant soin de maintenir la température à 0° pendant toute la durée de l'opération.

L'acide nitreux et le chlorhydrate de l'orthobromaniline ne réagissant pas instantanément l'un sur l'autre, il est nécessaire d'abandonner le mélange à lui-même pendant au moins 20 minutes.

Cette réaction est représentée par l'équation suivante :



On reconnaît que l'opération est terminée, à ce

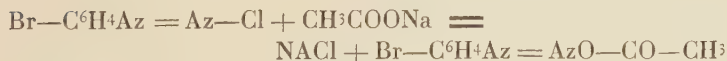
qu'une goutte du mélange portée sur une goutte de solution d'iodure de potassium amidonné ne colore plus celle-ci en bleu.

Les chlorures diazoïques ne réagissant sur les corps mis en présence qu'en solution alcaline ou neutre, ou plus généralement, lorsqu'ils sont transformés en hydrates diazoïques correspondants, il importe donc, au préalable, de les transformer en ces derniers.

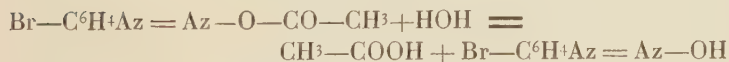
La transformation des chlorures diazoïques en hydrates peut s'opérer, soit par l'action des alcalis sur la solution acide du chlorure (chlorure de la diazo-orthobromaniline dans notre cas), soit par l'action d'une quantité suffisante d'acétate de sodium sur la même solution de chlorure diazoïque. De ces deux méthodes, c'est la deuxième que nous avons suivie, la première ayant pour effet de laisser finalement l'hydrate diazoïque en solution neutre, ce qui favorise beaucoup la formation des composés désignés sous le nom de dérivés formazyliques.

La solution d'hydrate de diazo-orthobromaniline est donc additionnée de 2/10 de molécule d'acétate de soude dissous au préalable dans l'eau; la réaction peut être exprimée par les équations suivantes :

1^{re} Phase.



2^e Phase.



La solution de l'hydrate de diazo-orthobromaniline est alors additionnée de 1/10 de molécule d'acétylacétate d'éthyle α chloré (16^{gr} 45) dissous dans 50 centimètres cubes d'alcool. Le liquide, d'abord

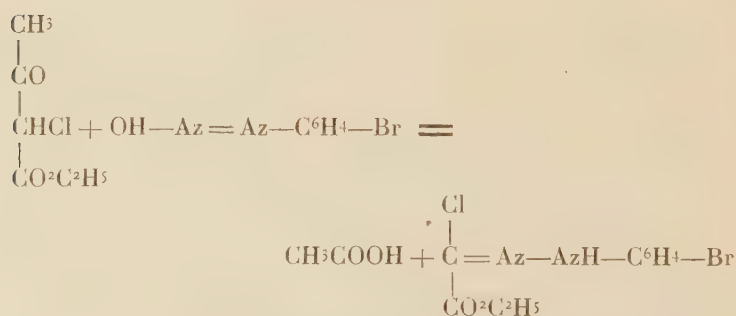
clair, ne tarde pas à se troubler, puis laisse déposer lentement un précipité jaune, dont la formation est complète au bout de 12 heures. Il est nécessaire, pour éviter la production de réactions secondaires, de maintenir pendant tout ce temps la température du liquide au voisinage de 0° et d'éviter, en tout cas, qu'elle ne s'élève au-dessus de 4°.

Au bout de 12 heures donc, le précipité est recueilli sur une essoreuse et lavé jusqu'à ce que les eaux du lavage ne soient plus que très faiblement colorées en jaune. Le contenu de l'essoreuse est alors étalé sur plusieurs doubles de papier à filtrer et desséché.

Le rendement en produit brut atteint 83 % de la quantité théorique.

Après divers essais de purification par recristallisation, j'ai conclu que le meilleur dissolvant du corps obtenu était l'alcool à 95°. L'alcool saturé à chaud laisse, par refroidissement, déposer de petites aiguilles qui, après essorage et dessiccation, fondent à 109°.

Comme en témoignera l'analyse, ces cristaux ont la composition de la bromophénylènehydrazone du glyoxylate d'éthyle chloré, dont la formation s'explique par l'équation suivante :



La production de l'acide acétique dans cette réac-

tion est du reste facile à mettre en évidence. Il suffit, en effet, de remplacer, dans les opérations précédentes, l'acétate de soude par une quantité convenable de tartrate de soude (1/10 de molécule). Lorsque la réaction de l'éther acétylacétique α chloré sur l'hydrate diazoïque de l'orthobromaniline est terminée, on peut, par agitation du liquide surnageant le précipité, avec de l'éther, isoler l'acide acétique, sur lequel il est possible d'effectuer toutes les réactions qualitatives qui lui sont propres.

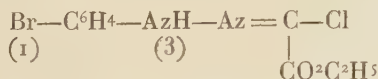
Analyse.

I. 0,3236	ont donné	$H^2O = 0,1016$	et	$CO^2 = 0,4654$
II. 0,3415	»	$H^2O = 0,1079$	et	$CO^2 = 0,4924$
III. 0,3839	»	Az hum. $30^{cc}4$, $T = 16^{\circ}$, $H_{14} = 735,4$		
IV. 0,3994	»	$(AgCl + AgBr) = 0,4283$		

	TROUVÉ				CALCULÉ POUR $C^{10}H^{10}Az^2O^2BrCl$
	I	II	III	IV	
C %.....	39,21	39,31	—	—	39,27
H %.....	3,48	3,51	—	—	3,27
Az %.....	—	—	8,92	—	9,16
(Cl+Br)%.	—	—	—	37,42	37,80

MÉTABROMOPHÉNYLÈNEHYDRAZONE DU GLYOXYLATE
D'ÉTHYLE CHLORÉ

Métabromophénylènehydrazone du chloroéthanalate
d'éthyle.



Ce corps a été obtenu en suivant une marche parallèle à celle qui nous a permis d'obtenir le dérivé ortho.

La metabromaniline dont j'ai fait usage passait entièrement à la distillation entre 245° et 250° ; le point d'ébullition du corps rigoureusement pur est 251° .

Un dixième de molécule de ce corps soumis à l'action de l'acide nitreux dans les conditions précédemment indiquées, puis additionné après un temps convenable de $2/10$ de molécule d'acétate de sodium, est finalement additionné de $1/10$ de molécule ($16^{\text{gr}}45$) d'acétylacétate d'éthyle chloré α .

Il se produit immédiatement un précipité jaune clair, dont la formation n'est complète qu'au bout de quelques heures. Le produit obtenu représente, après lavage et dessiccation, 83% de la quantité théorique.

Dissous dans l'alcool chaud, il se sépare, par refroidissement, des cristaux très fins, de couleur jaune bien plus claire que ceux du dérivé ortho et fondant à 103° - 104° .

Soumis à l'analyse, ils ont donné les résultats suivants :

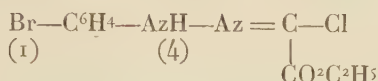
Analyse.

I. 0,3512	ont donné	$\text{H}_2\text{O} = 0,1141$	et	$\text{CO}^2 = 0,5065$
II. 0,3856	»	$\text{H}_2\text{O} = 0,1139$	et	$\text{CO}^2 = 0,5544$
III. 0,3847	»	Az hum. $31^{\text{cc}}3$, T = 15° ,	$\text{H}_{17} = 729,5$	
IV. 0,3684	»	Az hum. $30^{\text{cc}}5$, T = 16° ,	$\text{H}_{17} = 720,2$	
V. 0,3246	»	$(\text{AgCl} + \text{AgBr}) = 0,3486$		

	TROUVÉ					CALCULÉ POUR
	I	II	III	IV	V	$\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^2\text{BrCl}$
C%.....	39,32	39,20				39,27
H %.....	3,60	3,28				3,27
Az %.....			9,12	9,13		9,16
(Cl+Br)%.					37,47	37,80

PARABROMOPHÉNYLÈNEHYDRAZONE DU GLYOXYLATE
D'ÉTHYLE CHLORÉ

Parabromophénylènehydrazone du chloroéthanalate
d'éthyle.



La parabromaniline qui a servi à effectuer cet essai fondait à 65°-66°; le point de fusion indiqué pour cette substance à l'état de pureté est 66°.

L'hydrate diazoïque nécessaire à cette réaction a été préparé exactement comme dans les deux cas précédents, et ne nécessite aucune explication plus détaillée.

Après addition à cet hydrate diazoïque, en solution acétique, de la quantité équimoléculaire d'acétylacetate d'éthyle chloré α , on observe au bout de peu de temps la formation d'un précipité jaune pâle très léger, dont la quantité va en augmentant avec le temps.

Le rendement en produit brut, lavé et séché, s'élève à 85 %.

De la dissolution dans l'alcool chaud, il se dépose, par refroidissement lent, des cristaux aiguillés, ayant à peu près la même couleur que ceux de la metabromophénylènehydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle.

Ces cristaux fondent à 161°, point de fusion plus élevé que celui des hydrazones ortho et méta, et ont la composition centésimale de ces hydrazones, comme le démontrent les analyses.

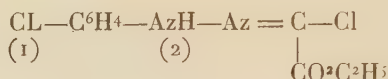
Analyse.

I.	0,3765	ont donné	H ² O = 0,1204 et CO ² = 0,5467
II.	0,3445	»	H ² O = 0,1040 et CO ² = 0,4976
III.	0,3854	»	Az hum. 30 ^{cc} 9, T = 15°, H _{15,5} = 731,4
IV.	0,3564	»	Az hum. 28 ^{cc} 7, T = 14°, H ₁₇ = 731,1
V.	0,3780	»	(AgCl + AgBr) = 0,4032
VI.	0,3566	»	(AgCl + AgBr) = 0,3805

	TROUVÉ						CALCULÉ pour $C^{10}H^{10}Az^{20}BrCl$
	I	II	III	IV	V	VI	
C %.....	39,35	39,38					39,27
H %.....	3,55	3,35					3,27
Az %.....			9,10	9,09			9,16
(Cl+Br)%.					37,22	37,23	37,80

ORTHOCHLOROPHÉNYLÈNEHYDRAZONE DU GLYOXYLATE D'ÉTHYLE CHLORÉ

Orthochlorophénylènehydrazone du chloroéthanalate d'éthyle.



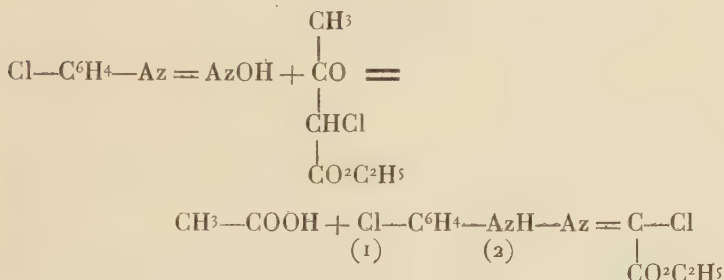
L'orthochloraniline employée à cette opération bouillait à 204°; le produit pur est indiqué bouillant à 207°.

12^{gr} 75 (1/10 de molécule) d'orthochloraniline sont dissous dans un mélange de 200 centimètres cubes d'eau avec 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. La solution maintenue à 0° est additionnée peu à peu de 100 centimètres cubes d'une solution normale de nitrite de soude; puis, après repos de 20 minutes, de 2/10 de molécule d'acétate de soude.

L'hydrate de diazo-orthochlorophénylène ainsi obtenu est alors additionné de 1/10 de molécule (16^{gr} 45) d'acétylacétate d'éthyle chloré α , dissous dans 50 centimètres cubes d'alcool, et le tout est soumis à une violente agitation. Le mélange, laissé pendant 12 heures à la température de 0°, abandonne un précipité dont le poids, après lavage et dessiccation, représente 84 % du rendement théorique.

De la dissolution du corps obtenu dans l'alcool à

95° bouillant, il se sépare, par refroidissement, des cristaux très légers, allongés, d'une couleur jaune pâle, fondant à 92° et ayant la composition de la chlorophénylènehydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle, qui a pris naissance suivant la réaction représentée par l'équation :



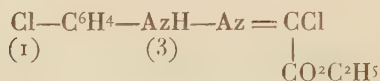
Analyse.

- I. 0,3739 ont donné $\text{H}_2\text{O}=0,1343$ et $\text{CO}^2=0,6276$
 II. 0,3441 » $\text{H}_2\text{O}=0,1176$ et $\text{CO}^2=0,5791$
 III. 0,3534 » Az hum. 33^{cc} 6, T = 16°, $\text{H}_{17} = 740,4$
 IV. 0,3957 » Az hum. 37^{cc} 4, T = 16°, $\text{H}_{18} = 739$
 V. 0,4458 » $\text{AgCl} = 0,4916$

	TROUVÉ					CALCULÉ POUR $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^2\text{Cl}^2$
	I	II	III	IV	V	
C %....	45,77	45,89				45,97
H %....	3,99	3,79				3,83
Az %...			10,75	10,69		10,72
Cl %...					27,27	27,20

MÉTACHLOROPHÉNYLÈNEHYDRAZONE DU GLYOXYLATE
D'ÉTHYLE CHLORÉ

Métachlorophénylènehydrazone du chloroéthanalate
d'éthyle.



La métachloraniline employée pour l'obtention de ce corps bout à 225°-226°; le point d'ébullition du produit pur est 230°. Cette différence dans les points d'ébullition doit probablement être attribuée à ce que la séparation de la chloraniline méta de la chloraniline ortho n'a pas été complète. Néanmoins, cet abaissement très faible du point d'ébullition indique que ce corps ne contient que fort peu d'orthochloraniline.

La diazotation de la métachloraniline s'opère comme celle de l'orthochloraniline et la transformation du chlorure de diazo en hydrate diazoïque correspondant s'effectue également de la même manière pour les deux corps, c'est-à-dire au moyen de l'acétate de soude.

La condensation de l'hydrate du diazo-métachlorophénylène avec l'acétylacétate d'éthyle chloré α donne finalement un précipité jaune clair, dont la quantité obtenue représente 88 % du rendement théorique.

Le corps recristallisé dans l'alcool se présente sous la forme d'aiguilles très flexibles, à peine colorées en jaune et fondant à 95°, et ayant la même composition centésimale que le dérivé ortho précédemment étudié.

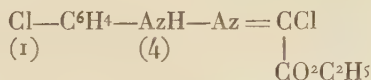
Analyse.

I. 0,3418	ont donné	H ² O = 0,1188	et	CO ² = 0,5740
II. 0,3949	»	H ² O = 0,1376	et	CO ² = 0,6683
III. 0,3052	»	Az. hum. = 28 ^c 6,	T = 15°,	H ₁₇ = 743,3
IV. 0,4835	»	AgCl = 0,5313		

	TROUVÉ				CALCULÉ POUR C ¹⁰ H ¹⁰ Az ² O ² Cl ²
	I	II	III	IV	
C %.....	45,79	46,14			45,97
H %.....	3,86	3,87			3,83
Az %.....			10,73		10,72
Cl %.....				27,17	27,20

PARACHLOROPHÉNYLÈNEHYDRAZONE DU GLYOXYLATE
D'ÉTHYLE CHLORÉ

Parachlorophénylènehydrazone du chloroéthanalate
d'éthyle.



La parachloraniline employée pour la préparation de cette hydrazone fondait à 73°-74°; le produit pur est indiqué fondant à 70°-71°.

La diazotation de la parachloraniline et la transformation du diazo-chlorure s'effectue de la même manière que pour les corps précédemment décrits. La condensation du diazoïque avec l'acétylacétate d'éthyle chloré α s'effectue sans aucune difficulté.

Le précipité jaune obtenu représente 84 % du rendement théorique.

La solution, dans l'alcool chaud, de ce corps qui est déjà pur et cristallisé au moment où il se forme,

abandonne par refroidissement des cristaux ayant à peu près la même couleur et la même apparence que ceux qui correspondent au dérivé ortho.

Comme pour les hydrazones bromées, les corps de la série chlorée qui sont les plus colorés correspondent aux dérivés métachlorés et parachlorés.

La parachlorophénylènehydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle fond à 146°.

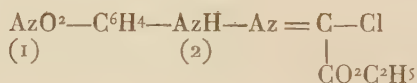
Analyse.

I. 0,3598	ont donné	H ₂ O = 0,1213	et	CO ₂ = 0,6080
II. 0,3599	»	H ₂ O = 0,1276	et	CO ₂ = 0,6077
III. 0,3809	»	Az. hum. = 35 ^{cc} 7,	T = 15°,	H ₁₆ = 747,5
IV. 0,3618	»	Az. hum. = 35 ^{cc} ,	T = 19°,	H ₁₅ = 742,4
V. 0,4351	»	AgCl = 0,4776		

	TROUVÉ					CALCULÉ POUR
	I	II	III	IV	V	C ₁₀ H ₁₀ Ag ₂ O ₂ Cl ₂
C %...	46,08	46,04	—	—	—	45,97
H %...	3,74	3,93	—	—	—	3,83
Az %...	—	—	10,76	10,82	—	10,72
Cl %...	—	—	—	—	27,14	27,20

ORTHONITROPHÉNYLÈNEHYDRAZONE DU GLYOXYLATE D'ÉTHYLE CHLORÉ

Orthonitrophénylènehydrazone du chloroéthanalate d'éthyle.



L'orthonitraniline qui a servi à l'obtention de ce corps fond à 74°-75° ; l'orthonitraniline pure fond à 74°.

La diazotation de l'orthonitraniline présente la seule particularité d'être un peu plus longue qu'avec les amines employées jusqu'ici. Néanmoins, à condition de diluer le liquide au sein duquel s'opère la diazotation, on peut effectuer l'opération en moins d'une demi-heure.

L'hydrate diazoïque obtenu par l'action de l'acétate de soude sur le chlorure correspondant (quantité équimoléculaire), se condense aussi plus lentement avec l'acétylacétate d'éthyle chloré α et sa formation n'est même pas complète au bout de 12 heures.

Si donc on veut obtenir des rendements aussi élevés que possible, il convient de maintenir les corps en réaction pendant plus longtemps et cela toujours à une température voisine de 0° .

On obtient finalement un précipité jaune floconneux qui, après lavage et dessiccation, représente 84 % du rendement théorique.

Par refroidissement d'une dissolution alcoolique saturée à chaud du corps obtenu, il se sépare de belles aiguilles d'une couleur jaune intense, rappelant celle des cristaux volumineux de l'acide picrique.

Ces cristaux fondent à 121° et ont la composition de l'orthonitrophénylènehydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle, dont la formation peut être représentée par une équation semblable à celle qui a permis d'expliquer la production des chloro et bromophénylènehydrazones du chloroglyoxylate d'éthyle.

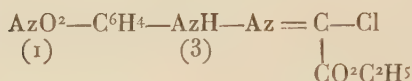
Analyse.

- | | | | | | |
|------|--------|-----------|--|----|-----------------|
| I. | 0,3543 | ont donné | $H_2O = 0,1189$ | et | $CO_2 = 0,5743$ |
| II. | 0,3354 | » | $H_2O = 0,1167$ | et | $CO_2 = 0,5444$ |
| III. | 0,2719 | » | Az hum. 37° , $T = 14^{\circ}$, $H_{15} = 724$ | | |
| IV. | 0,2655 | » | Az hum. 36° , $T = 15^{\circ}$, $H_{15} = 727,8$ | | |
| V. | 0,4780 | » | $AgCl = 0,2502$ | | |

	TROUVÉ					CALCULÉ POUR C ¹⁰ H ¹⁰ Az ³ O ⁴ Cl
	I	II	III	IV	V	
C %...	44,20	44,26				44,19
H %...	3,72	3,86				3,68
Az %...			15,27	15,32		15,46
Cl %...					12,94	13,07

MÉTANITROPHÉNYLÈNEHYDRAZONE DU GLYOXYLATE D'ÉTHYLE CHLORÉ

Métanitrophénylènehydrazone du chloroéthanalate
d'éthyle.



La métanitriline employée pour cette préparation fond à 114°. Ce point de fusion est celui indiqué par les auteurs.

Il n'y a aucune particularité digne d'être notée dans la préparation de ce corps, si ce n'est que la durée de la diazotation est plus longue qu'avec l'aniline et les toluidines ortho, méta ou para.

La condensation de l'hydrate de métanitrodiazo-phénylène s'effectue avec d'excellents rendements, car le précipité obtenu après lavage et dessiccation, représente 92 % du rendement théorique. La recristallisation dans l'alcool bouillant fournit une masse d'apparence amorphe, mais dont on reconnaît facilement l'état cristallin à la loupe. Les cristaux ont une couleur d'un jaune moins foncé (jaune orangé) que ceux du dérivé ortho et fondent à 157°.

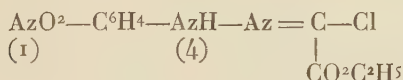
Analyse.

- I. 0,3790 ont donné $H^2O = 0,1290$ et $CO^2 = 0,6144$
 II. 0,3407 » $H^2O = 0,1221$ et $CO^2 = 0,5503$
 III. 0,2721 » Az hum. $37^{cc}I$, $T = 14^{\circ}$, $H_{15} = 736,8$
 IV. 0,2872 » Az hum. $38^{cc}9$, $T = 13^{\circ}$, $H_{13} = 727,1$
 V. 0,5683 » $AgCl = 0,2952$

	TROUVÉ					GALCULÉ POUR
	I	II	III	IV	V	$C^{10}H^{10}Az^3O^4Cl$
C %...	44,20	44,04	—	—	—	44,19
H %...	3,78	3,98	—	—	—	3,68
Az %...	—	—	15,52	15,28	—	15,46
Cl %...	—	—	—	—	12,84	13,07

PARANITROPHÉNYLÈNEHYDRAZONE DU GLYOXYLATE
D'ÉTHYLE CHLORÉ

Paranitrophénylènehydrazone du chloroéthanalate
d'éthyle.



La paranitraniline employée fondait à 146° - 147° ; le produit pur a comme point de fusion 147° .

Les mêmes observations doivent être faites, en ce qui concerne la durée de la diazotation et le temps nécessaire pour opérer la condensation de l'hydrate de paranitrodiazophénylène avec l'acétylacétate d'éthyle chloré α .

Le rendement en produit brut s'élève à 92 % du rendement théorique, et il convient d'ajouter que, comme pour les dérivés ortho et méta-nitrés de cette

série, le produit obtenu est semi-cristallisé et presque pur du premier jet.

Dans tous les cas, après recristallisation dans l'alcool bouillant, on obtient des cristaux très fins, aiguillés, réunis en masses très légères d'apparence soyeuse. Leur couleur est d'un jaune bien plus clair que celle des cristaux des dérivés ortho ou méta. Ils fondent à une température plus élevée que les précédents, 192°.

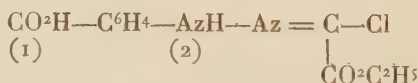
Analyse.

- I. 0,3379 ont donné $H_2O = 0,1150$ et $CO^2 = 0,5459$
 II. 0,3734 » $H_2O = 0,1289$ et $CO^2 = 0,6057$
 III. 0,3019 » Az hum. 40^{cc}9. T = 13°, $H_{13} = 725,3$
 IV. 0,2792 » Az hum. 28^{cc}8, T = 13°, $H_{13} = 727,8$
 V. 0,3979 » $AgCl = 0,2095$

	TROUVÉ					CALCULÉ POUR $C^{10}H^{10}Az^3O^4Cl$
	I	II	III	IV	V	
C %....	44,05	44,23				44,19
H %....	3,78	3,83				3,68
Az %...			15,24	15,67		15,46
Cl %....					13,02	13,07

HYDRAZONEORTHOBENZOÏQUE DU GLYOXYLATE D'ÉTHYLE CHLORÉ

Méthylolique 1. phénylène 2. hydrazone du chloroéthanalate d'éthyle.



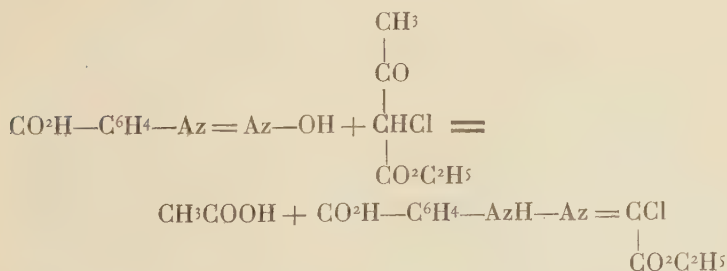
L'acide orthoamidobenzoïque employé pour l'obtention de ce corps fondait à 145°. Le produit pur a pour point de fusion 144°-145°.

Bien que le corps renferme simultanément la fonction amine et la fonction acide, la diazotation s'opère d'une façon normale, quand on dissout 1/10 de molécule d'acide orthoamidobenzoïque dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (3/10 de molécule environ) et qu'on ajoute peu à peu dans ce liquide maintenu à 0°, 100 centimètres cubes de solution normale de nitrite de soude et que le mélange, étendu à un litre au moins, est abandonné pendant 20 minutes.

Après transformation du chlorure diazoïque en hydrate correspondant, par l'action d'une plus grande quantité d'acétate de soude que d'habitude, soit 3/10 de molécule, le mélange est additionné de 1/10 de molécule (16^{gr} 45) d'acétylacétate d'éthyle chloré α; on agite fortement et maintient à 0° pendant 24 heures.

Au bout de ce temps, le liquide est séparé par filtration, du précipité jaune clair qui s'est formé. Après lavage et dessiccation, le poids du produit brut, qui est partiellement cristallisé, correspond à un rendement de 77 %.

Par dissolution dans l'alcool concentré et bouillant, on obtient par refroidissement une masse formée de petits cristaux de couleur jaune citron, fondant à 211°. Ces cristaux ont la composition de l'hydrazone benzoïque-ortho du chloroglyoxylate d'éthyle dont la formation peut s'expliquer par l'équation :



Une remarque s'impose à propos de cette réaction.

La molécule de l'hydrate diazoïque réagissant contient une fonction acide, tandis que, dans tous les cas examinés jusqu'ici, l'hydrate diazoïque en était dépourvu et était par cela même doué de propriétés basiques. Cela permet de comparer son action à celle des hydrates alcalins, qui décomposent l'acétylacétate d'éthyle ou ses dérivés alcoylés, avec formation d'une molécule d'acétate alcalin et une molécule d'acétate d'éthyle ou de ses homologues, ensuite saponifiés plus ou moins complètement.

Analyse.

- I. 0,3481 ont donné $H^2O = 0,1295$ et $CO^2 = 0,6244$
 II. 0,3496 » $H^2O = 0,1343$ et $CO^2 = 0,6275$
 III. 0,2716 » Az hum. $25^{cc}2$, $T = 15^{\circ}$, $H_{16} = 724,8$
 IV. 0,2680 » Az hum. $24^{cc}8$, $T = 15^{\circ}$, $H_{15} = 720,7$
 V. 0,4667 » $AgCl = 0,2455$

	TROUVÉ					CALCULÉ POUR
	I	II	III	IV	V	$C^{11}H^{11}Az^2O^4Cl$
C %.....	48,91	48,94				48,79
H %.....	4,10	4,26				4,06
Az %.....			10,33	10,26		10,35
Cl %.....					13,00	13,12

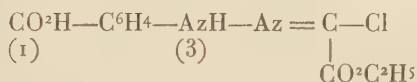
Il était intéressant de savoir si le corps que je viens de décrire pouvait être porté à une température suffisante, en présence de chaux, pour éliminer CO^2 sans enlever en même temps le chlore.

A cet effet 2 grammes d'hydrazone ortho-benzoïque du chloroglyoxylate d'éthyle ont été mélangés intimement avec 4 grammes de chaux vive, puis le tout a été chauffé à la température de 270° pendant 3 heures. Après refroidissement, le mélange a été épuisé par l'alcool à 95° chaud, qui abandonne par évaporation lente des cristaux volumineux bien formés, ayant l'as-

pect de tables rhomboïdales et fondant très exactement à 81°-82°, point de fusion de la phénylhydrazone du glyoxylate d'éthyle chloré. L'action de la chaux sur ce corps est donc semblable à celle qu'elle exerce sur les acides aromatiques, c'est-à-dire, qu'elle a pour effet d'éliminer le groupe CO², tout en respectant l'atome de chlore.

HYDRAZONEMÉTABENZOÏQUE DU GLYOXYLATE D'ÉTHYLE CHLORÉ

Méthylolique 1. phénylène 3. hydrazone du chloroéthanalate d'éthyle.



L'acide métamidobenzoïque, dont j'ai fait usage pour la préparation de ce corps, fondait à 167°-168°, tandis que l'acide amidobenzoïque pur doit fondre à 174°. Il est certain que l'acide amidobenzoïque contient un peu des autres isomères; la proportion n'excède très probablement pas 5%.

Rien à signaler à propos de cette préparation, qui a été conduite comme celle du dérivé ortho, précédemment décrit.

Le rendement en produit brut est de 86%.

Par dissolution dans l'alcool bouillant et refroidissement, on obtient des cristaux très fins, faiblement jaunes, groupés en masses d'apparence soyeuse. Ces cristaux fondent très nettement à la température de 187° et ne paraissent point, quand on les examine à la loupe ou même au microscope à faible

grossissement, mélangés à une quantité appréciable de cristaux du dérivé ortho.

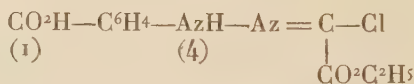
Analyse.

- I. 0,3071 ont donné $H_2O = 0,1188$ et $CO^2 = 0,5478$
 II. 0,3110 » $H_2O = 0,1088$ et $CO^2 = 0,5573$
 III. 0,2494 » Az hum. 22^{cc}5, T = 14°, $H_{16} = 748,8$
 IV. 0,2737 » Az hum. 24^{cc}5, T = 13°, $H_{16} = 742,2$
 V. 0,4173 » $AgCl = 0,2208$

	TROUVÉ					CALCULÉ POUR
	I	II	III	IV	V	$C^{11}H^{11}Az^2O^4Cl$
C % . . .	48,64	48,86				48,79
H % . . .	4,29	3,88				4,06
Az % . . .			10,42	10,29		10,35
Cl % . . .					13,08	13,12

HYDRAZONEPARABENZOÏQUE DU GLYOXYLATE
D'ÉTHYLE CHLORÉ

Méthylloïque 1. phénylène 4. hydrazone du chloroéthanalate d'éthyle.



L'acide paramidobenzoïque employé fondait à 183°, tandis que l'acide pur doit fondre à 186°-187° ; il est donc à peu près pur.

Les opérations conduites comme précédemment fournissent une quantité de produit qui représente 85 % du rendement théorique.

En dissolvant le produit brut dans l'alcool à 95° bouil-

lant, on obtient par refroidissement, des masses floconneuses, constituées par de petits cristaux ayant une couleur intermédiaire entre les cristaux du dérivé ortho, et ceux du dérivé méta.

Le point de fusion de ce corps n'a pu être déterminé, car il se décompose à 248° avant de fondre, en dégageant des gaz.

Analyse.

- I. 0,3161 ont donné $H_2O = 0,1185$ et $CO_2 = 0,5653$
 II. 0,3028 » $H_2O = 0,1138$ et $CO_2 = 0,5422$
 III. 0,2684 » Az hum. $24^{\circ}C$, $T = 14^{\circ}$, $H_{16} = 744,5$
 IV. 0,2960 » Az hum. $27^{\circ}C$, $T = 14^{\circ}$, $H_{15} = 734,6$
 V. 0,2952 » $AgCl = 0,1586$

	TROUVÉ					CALCULÉ POUR $C_{10}H_{11}Az^2O_4Cl$
	I	II	III	IV	V	
C %	48,76	48,83				48,79
H %	4,16	4,17				4,06
Az %			10,48	10,34		10,35
Cl %					13,28	13,12

CHAPITRE II

ACTION DES HYDRATES TÉTRAZOÏQUES SUR L'ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE CHLORÉ α

J'ai exposé, dans le chapitre précédent, les résultats obtenus par l'action des hydrates diazoïques correspondant aux monamines sur l'acétylacétate d'éthyle chloré α . Il ressort de cette étude que, dans tous les cas, la réaction a été la même et a donné naissance à une hydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle, parfois même avec d'excellents rendements.

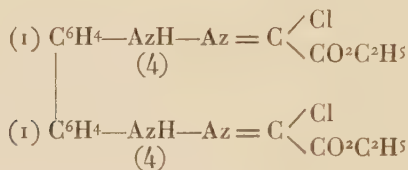
Il faut remarquer que la facilité avec laquelle se produisent ces réactions, est indépendante de la position occupée par le groupe diazo dans la molécule des hydrates diazoïques. Enfin, les groupes substitués dans la molécule de ces mêmes hydrates diazoïques, ne paraissent pas exercer une grande influence sur leur faculté de condensation avec l'éther acétylacétique chloré α . Il faut toutefois en excepter le groupement acide qui paraît, dans la molécule des hydrates diazoïques correspondants aux acides amidobenzozoïques, produire une diminution de leur pouvoir de condensation avec l'acétylacétate d'éthyle chloré α .

En considérant ces résultats, il m'a paru intéressant de rechercher si les hydrates bis-diazoïques correspondants aux diamines para, les seules qui se dia-

zotent régulièrement, se condenseraient aussi facilement que les hydrates diazoïques des monamines. Mes essais ont porté sur les hydrates bis-diazoïques des diamines industrielles, c'est-à-dire : la benzidine, l'orthotolidine et l'orthodianisidine, que l'on trouve dans un état de pureté très suffisant dans le commerce.

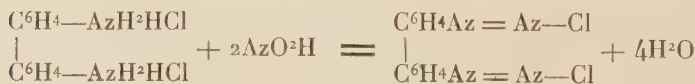
DIPHÉNYLÈNEDIHYDRAZONE DU GLYOXYLATE D'ÉTHYLE CHLORÉ

Diphénylène 1. 1. dihydrazone 4. 4. du chloroéthanalate d'éthyle.



18^{gr}/40 de benzidine (1/10 de molécule) sont dissous à chaud dans un mélange de 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (soit à peu près 6/10 de molécule) et 500 centimètres cubes d'eau. Cette solution acide refroidie est additionnée de glace, puis goutte à goutte de 200 centimètres cubes de solution normale de nitrite de soude, en ayant soin de maintenir, pendant toute la durée de l'opération, le mélange à zéro.

Le liquide, abandonné à lui-même pendant 20 minutes au moins, contient alors du chlorure de tétrazodiphényle, dont la production s'explique par l'équation :



Ensuite, pour des raisons déjà exposées, le chlorure de tétrazodiphényle a été transformé en hydrate diazoïque correspondant, par addition d'acétate de sodium en excès (5/10 de molécule). Si toutes les précautions qui viennent d'être indiquées ont été rigoureusement observées, la solution de l'hydrate de tétrazodiphényle est limpide et de couleur brune.

Le mélange est alors additionné de 32^{gr}9 (2/10 de molécule) d'acétylacétate d'éthyle chloré α , dissous dans 100 centimètres cubes d'alcool éthylique. Le liquide, d'abord clair, ne tarde pas à se troubler et laisse déposer un précipité dont la formation n'est terminée qu'au bout de 24 heures, pendant lesquelles il est indispensable de maintenir la température voisine de 0°.

Le précipité est alors séparé par essorage, lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent et finalement séché. Après dessiccation, le précipité se présente sous forme d'une poudre jaune ocre, insoluble dans tous les dissolvants usuels, soluble seulement dans le nitrobenzène bouillant, qui, par refroidissement, laisse déposer des cristaux de même couleur que le produit brut. Ils se décomposent vers 255°, avant de fondre, en dégageant du gaz chlorhydrique.

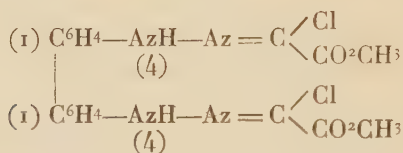
Analyse.

I. 0,3818	ont donné	H ² O=0,1605 et CO ² =0,7497
II. 0,3715	»	H ² O=0,1612 et CO ² =0,7246
III. 0,3474	»	Az hum. 36° 4, T = 10°, H ₁₁ = 750
IV. 0,3298	»	Az hum. 36°c, T = 11°, H ₁₁ = 739
V. 0,4235	»	AgCl = 0,2614
VI. 0,6952	»	AgCl = 0,4303

	TROUVÉ						CALCULÉ POUR C ²⁰ H ²⁰ Az ⁴ O ⁴ Cl ²
	I	II	III	IV	V	VI	
C %...	53,54	53,45					53,21
H %...	4,67	4,82					4,43
Az %..			12,35	12,63			12,41
Cl %..					15,26	15,30	15,74

DIPHÉNYLÈNEDIHYDRAZONE DU GLYOXYLATE DE MÉTHYLE CHLORÉ

Diphénylènedihydrazone de l'éthanalate de méthyle.



18^{gr} 40 de benzidine ont été transformés, comme précédemment, en hydrate de tétrazodiphényle.

La solution de ce corps est alors additionnée de 30^{gr} 10 d'acétylacétate de méthyle chloré α, dissous dans 100 centimètres cubes d'alcool méthylique et le tout, après agitation prolongée, est maintenu pendant 24 heures à 0°.

Le précipité jaune-vert formé est lavé, séché et dissous ensuite dans la quantité minima de toluène bouillant qui abandonne par refroidissement une poudre d'apparence amorphe. Celle-ci est alors débarrassée des impuretés qui l'accompagnent, par lavage avec aussi peu que possible de chloroforme chaud. Finalement, il reste, après évaporation du chloroforme qui imprègne la substance, une poudre de couleur jaune qui, examinée au microscope, apparaît comme formée par une

agglomération de petits cristaux. Cette poudre cristalline se décompose vers 228° avant de fondre, et laisse dégager du gaz chlorhydrique.

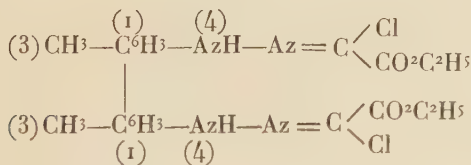
Analyse.

I. 0,3268	ont donné	H ² O=0,1191 et CO ² =0,6142
II. 0,3124	»	H ² O=0,1146 et CO ² =0,5876
III. 0,3417	»	Az hum. 39 ^{cc} 8, T = 18°, H ₁₉ = 746,1
IV. 0,3203	»	Az hum. 37 ^{cc} 6, T = 20°, H ₂₀ = 748,3
V. 0,3304	»	AgCl=0,2189
VI. 0,3368	»	AgCl=0,2234

	TROUVÉ						CALCULÉ POUR
	I	II	III	IV	V	VI	C ¹⁸ H ¹⁶ Az ⁴ O ⁴ Cl ²
C %..	51,25	51,29					51,06
H %..	4,04	4,07					3,78
Az %.			13,16	13,17			13,23
Cl %.					16,38	16,40	16,78

ORTHODITOLYLÈNE DIHYDRAZONE DU GLYOXYLATE
D'ÉTHYLE CHLORÉ

Orthoditolyène 1, 1. dihydrazone 4, 4. du chloroéthanalate d'éthyle.



L'hydrate de tétrazoditolye nécessaire a été obtenu en remplaçant simplement, dans la préparation de l'hy-

drate de tétrazodiphényle, 18^{gr}40 de benzidine par 21^{gr}2 d'orthotolidine, soit 1/10 de molécule.

La solution de ce corps, additionnée de 32^{gr}9 d'acétyl-acétate d'éthyle chloré α , dissous dans 100 centimètres cubes d'alcool éthylique et maintenue à 0° pendant au moins 24 heures, abandonne un précipité qui est séparé du liquide, lavé et séché. La poudre jaune ainsi obtenue, est purifiée par cristallisation dans le xylène chaud. Celui-ci abandonne par refroidissement, un produit qui est dissous dans le moins possible de chloroforme et additionné ensuite d'alcool, jusqu'à commencement de précipité. Ce dernier est constitué par une poudre amorphe, jaune, fondant à 202°—203°.

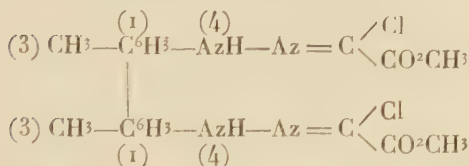
Analyse.

I. 0,3340	ont donné	H ² O = 0,1630	et	CO ² = 0,6775
II. 0,3576	»	H ² O = 0,1734	et	CO ² = 0,7245
III. 0,3438	»	Az hum. 35 ^{cc} 4,	T = 12°,	H ₁₀ = 736
IV. 0,3662	»	Az hum. 36 ^{cc} 9,	T = 14°,	H ₁₄ = 752
V. 0,2468	»	AgCl = 0,1462		

	TROUVÉ					CALCULÉ POUR C ²² H ²⁴ O ⁴ Az ⁴ Cl ²
	I	II	III	IV	V	
C %.....	55,31	55,24				55,11
H %.....	5,42	5,38				5,01
Az %....			11,82	11,72		11,68
Cl %....					14,64	14,82

ORTHODITOLYLÈNEDIHYDRAZONE DU GLYOXYLATE
DE MÉTHYLE CHLORÉ

Orthoditolyène 1. 1. dihydrazone 4. 4.
du chloroéthanoate de méthyle.



Ce corps a été préparé comme le précédent, en remplaçant simplement 32^{gr} 9 d'acétylacétate d'éthyle chloré α par la quantité équimoléculaire d'acétylacétate de méthyle chloré α , soit 30^{gr} 10 (2/10 de molécule).

Après 24 heures de contact de l'hydrate de tétrazoditolye avec l'acétylacétate de méthyle chloré α , le précipité jaune vert formé est séparé, lavé, séché et dissous dans le toluène chaud. Celui-ci abandonne par refroidissement une poudre, qui est lavée à plusieurs reprises avec du chloroforme chaud.

Après évaporation du chloroforme, il reste finalement une poudre cristalline de couleur jaune orangé, fondant à 212°.

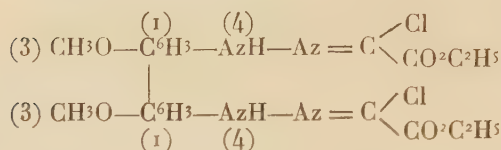
Analyse.

I. 0,3510	ont donné	H ² O = 0,1431 et CO ² = 0,6844
II. 0,3366	»	H ² O = 0,1418 et CO ² = 0,6577
III. 0,2582	»	Az hum. 39 ^{cc} . T. = 19°. H ₁₉ = 753,9
IV. 0,3729	»	Az hum. 40 ^{cc} . T. = 15°. H ₁₉ = 752,4
V. 0,2362	»	AgCl = 0,1513

	TROUVÉ					CALCULÉ POUR C ²⁰ H ²⁰ Az ⁴ O ⁴ Cl ¹²
	I	II	III	IV	V	
C %.....	53,17	53,28				53,21
H %.....	4,52	4,68				4,43
Az %.....			12,37	12,41		12,41
Cl %.....					15,84	15,74

ORTHODIANISYLÈNEDIHYDRAZONE DU GLYOXYLATE
D'ÉTHYLE CHLORÉ

Ortho 3. 3. dianisylène 1. 1. dihydrazone 4. 4.
du chloroéthanalate d'éthyle.



La réaction a été opérée en partant de l'hydrate tétrazoïque correspondant à 24^{gr} 4 de dianisidine (1/10 de molécule), préparé comme ceux de la tolidine et de la benzidine.

Celui-ci, mélangé avec l'acétylacétate d'éthyle chloré α , 32^{gr} 9 (2/10 de molécule) détermine la formation d'un précipité qui est séparé après 24 heures.

Le précipité est purifié par cristallisation dans le xylène bouillant et lavage des cristaux à l'alcool.

Les aiguilles de couleur rouge brique fondent à 213°.

Analyse.

I. 0,3664	ont donné	H ² O = 0,1635	et	CO ² = 0,6931
II. 0,3044	»	H ² O = 0,1386	et	CO ² = 0,5718
III. 0,3612	»	Az hum. 35 ^{cc} 3,	T = 11°,	H ₁₀ = 729
IV. 0,3497	»	Az hum. 33 ^{cc} 4,	T = 11°,	H ₁₀ = 726
V. 0,5760	»	AgCl = 0,3240		
VI. 0,3214	»	AgCl = 0,1830		

	TROUVE						CALCULÉ POUR
	I	II	III	IV	V	VI	C ²² H ²⁴ O ⁶ Az ⁴ Cl ¹²
C %...	51,61	51,22					51,46
H %...	4,95	5,05					4,69
Az %..			11,15	10,84			10,95
Cl %..					13,91	14,08	13,89

Des faits exposés dans ce chapitre, il ressort que l'acétylacétate d'éthyle chloré α et l'acétylacétate de méthyle chloré α , se condensent avec les hydrates tétrazoïques pour former les dihydrazones des chloroglyoxylates d'éthyle ou de méthyle.

Il faut toutefois noter que les produits résultant de ces condensations sont beaucoup moins purs que ceux obtenus avec les hydrates diazoïques correspondant aux monamines. La purification du dianisylène-dihydrazone du chloroglyoxylate de méthyle n'a pu être obtenue.

Enfin, ces dihydrazones chloroglyoxyliques sont beaucoup moins stables que les monohydrazones chloroglyoxyliques précédemment étudiées.

CHAPITRE III

NOUVEAUX MODES DE PRODUCTION DES HYDRAZONES CHLOROGLYOXYLIQUES

Dans les deux chapitres précédents, j'ai décrit la préparation d'un certain nombre d'hydrazones glyoxyliques chlorées et j'ai montré que le mode de préparation indiqué tout d'abord par M. FAVREL et plus tard par Mrs DOUGLAS ANDERSON BOWACK et Arthur LAPWORTH donnait des résultats positifs, dans les divers essais pratiqués.

En considérant la constitution de l'acétylacétate d'éthyle chloré α , je me suis demandé comment se comporteraient les homologues supérieurs de ce corps vis-à-vis des hydrates diazoïques. J'ai ainsi été amené à étudier l'action des propionylacétate d'éthyle chloré α , isobutyrylacétate d'éthyle chloré α , isovalérylacétate d'éthyle chloré α , et benzoylacétate d'éthyle chloré α sur les hydrates diazoïques.

Tous ces corps étant d'un prix élevé, je n'ai pu pratiquer des essais aussi variés qu'avec l'acétylacétate d'éthyle chloré, mais les résultats obtenus me paraissent néanmoins dignes d'être notés.

Les éthers propionylacétique, isobutyrylacétique, isovalérylacétique nécessaires pour la préparation des dérivés α chlorés correspondants ne se trouvent pas dans le commerce et m'ont été obligeamment fournis par M. FAVREL, qui les a préparés par la méthode

indiquée par M. BOUVEAULT et BONGERT ⁽¹⁾ relative à l'obtention de l'isobutyrylacétate d'éthyle. Quant au benzoylacétate d'éthyle, on peut se le procurer dans les maisons d'industrie chimique, mais à un prix assez élevé.

ACTION DU PROPIONYLACÉTATE D'ÉTHYLE CHLORÉ α SUR LES HYDRATES DIAZOÏQUES

Cette réaction a été tentée :

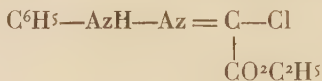
- 1° avec l'hydrate de diazobenzène,
- 2° avec l'hydrate de diazoparatoluène.

Le propionylacétate d'éthyle chloré α a été obtenu par l'action de quantités équimoléculaires de propionylacétate d'éthyle et de chlorure de sulfuryle. Après contact de quelques heures, le mélange est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau, séché sur du sulfate de sodium anhydre, et soumis à la distillation fractionnée. Il distille complètement entre 104°-107° sous une pression variant de 20 à 35 millimètres.

Le dosage du chlore montre que le produit ainsi obtenu est bien le propionylacétate d'éthyle chloré α .

PHÉNYLHYDRAZONE DU GLYOXYLATE D'ÉTHYLE CHLORÉ

Phénylhydrazone du chloroéthanalate d'éthyle.

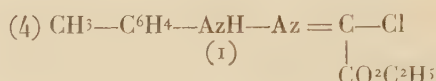


4^g65 d'aniline (1/20 de molécule) ont été dissous dans un mélange de 15 centimètres cubes HCl et 200 cen-

(1) BOUVEAULT et BONGERT, *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXII, p. 701, ann. 1901.

PARATOLUILHYDRAZONE DU GLYOXYLATE
D'ÉTHYLE CHLORÉ

Paratoluilhydrazone du chloroéthanalate d'éthyle.



La condensation du propionylacétate d'éthyle chloré α avec l'hydrate de diazoparatoluène s'effectue exactement de la même manière que celle de l'éther propionylacétique chloré avec l'hydrate de diazobenzène.

Le précipité jaune clair obtenu, lavé et séché, est soumis à la recristallisation dans l'alcool chaud. Par refroidissement de la solution il se dépose de longues aiguilles d'un jaune très pâle, fondant à $103^\circ\text{--}104^\circ$, comme le corps, obtenu par M. FAVREL par l'action de l'acétylacétate d'éthyle chloré sur l'hydrate de diazoparatoluène.

Analyse.

- I. 0,2184 ont donné Az hum. = $22^{\text{cc}}4$, T = 13° , H₁₀ = 730
II. 0,9207 » AgCl = 0,5526

	TROUVÉ	CALCULÉ POUR C ₁₁ H ₁₃ Az ₂ O ₂ Cl
Az %	11,62	11,64
Cl %	14,83	14,76

ACTION DE L'ISOBUTYRYLACÉTATE D'ÉTHYLE CHLORÉ α
SUR LES HYDRATES DIAZOIQUES

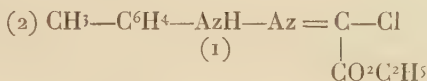
En raison de la petite quantité de produit mis à ma disposition, je n'ai tenté cet essai que sur l'hydrate de diazoorthotoluyène.

L'isobutyrylacétate d'éthyle chloré α a été préparé par l'action du chlorure de sulfuryle sur l'isobutyrylacétate d'éthyle.

Après lavage à l'eau du produit formé, dessiccation par du sulfate de soude anhydre, j'ai recueilli ce qui passait à la distillation entre 103° et 105° , sous une pression variant de 15 à 25 millimètres.

ORTHOTOLUILHYDRAZONE DU GLYOXYLATE D'ÉTHYLE CHLORÉ

Orthotoluilhydrazone du chloroéthanoate d'éthyle.

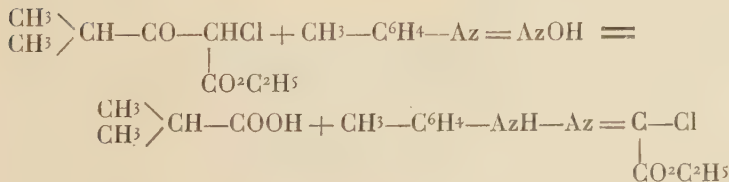


La réaction a été opérée sur 9^{gr} 60 (1/20 de molécule) d'isobutyrylacétate d'éthyle chloré α et l'hydrate diazoïque correspondant à 5^{gr} 35 d'orthotoluidine.

Le précipité formé, lavé, séché, est soumis à la cristallisation dans l'alcool chaud, d'où il se sépare par refroidissement, en cristaux jaunes groupés en masses volumineuses et peu compactes.

Ces cristaux fondent à 74° et ont la composition de l'orthotoluilhydrazone du glyoxylate d'éthyle chloré, préparé par M. FAVREL.

Sa formation peut s'expliquer par l'équation :



Analyse.

II. 0,2306 ont donné Az hum. = 23^{cc}8, T = 12°, H₁₂ = 737,4

I. 0,8952 » AgCl = 0,5358

	TROUVÉ	CALCULÉ POUR C ₁₁ H ₁₃ Az ₂ O ₂ Cl
Az %	11,71	11,64
Cl %	14,63	14,76

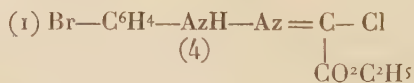
**ACTION DES HYDRATES DIAZOÏQUES
SUR L'ISOVALÉRYLACÉTATE D'ÉTHYLE CHLORÉ α**

Cette action a été essayée sur l'hydrate de diazo-parabromaniline, et l'éther chloré nécessaire a été obtenu par l'action du chlorure de sulfuryle sur l'isovalérylacétate d'éthyle.

Le produit brut de la réaction lavé, puis séché, a été soumis à la distillation. La portion bouillant entre 106° et 110°, sous une pression variant de 40 à 60 millimètres est constituée par l'éther chloré α .

**PARABROMOPHÉNYLÈNEHYDRAZONE DU GLYOXYLATE
D'ÉTHYLE CHLORÉ**

Parabromophénylènehydrazone du chloroéthanoate d'éthyle.



Le mélange de l'hydrate diazoïque correspondant à 8^{gr} 60 de parabromaniline (1/10 de molécule) avec 10^{gr} 30 d'isovalérylacétate d'éthyle (1/10 de molécule), détermine au bout de plusieurs heures la formation

d'un précipité, qui est recueilli et soumis à la recristallisation dans l'alcool.

Les cristaux fondent à la température de 160° - 161° , c'est-à-dire à une température très voisine (158° - 159°) de celle indiquée par DOUGLAS ANDERSON BOWACK et Arthur LAPWORTH dans leur mémoire (1).

Sa formation s'explique par une réaction semblable à celle qui a donné naissance aux corps décrits dans ce chapitre, avec cette différence, qu'ici il y a élimination d'acide isovalérique.

Analyse.

- I. 0,2951 ont donné Az hum. = 24° , $T = 17^{\circ}$, $H_0 = 735$
 II. 0,4994 » (AgCl + AgBr) = 0,5399

	TROUVÉ	CALCULÉ POUR ($C_{19}H_{19}Az^2O_2ClBr$)
Az %	9,05	9,16
(Cl + Br) % ..	37,66	37,80

ACTION DU BENZOYLACÉTATE D'ÉTHYLE CHLORE α SUR LES HYDRATES DIAZOÏQUES

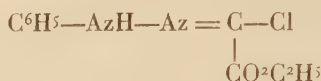
L'action de cet éther a été essayée sur un seul hydrate diazoïque : l'hydrate de diazobenzène.

L'éther chloré nécessaire a été obtenu comme d'habitude, par l'action du chlorure de sulfuryle sur l'éther benzoylacétique trouvé dans le commerce. Le produit brut de la réaction, après lavage et dessiccation, a été employé sans être soumis à la distillation, car celle-ci, même sous pression réduite, a pour effet de lui faire subir une décomposition notable.

(1) *J. Chem. Soc.*, London, t. LXXXVII, p. 1854, ann. 1905.

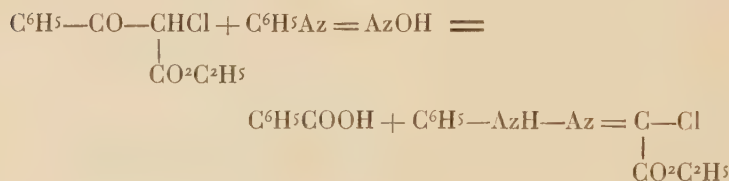
PHÉNYLHYDRAZONE DU GLYOXYLATE D'ÉTHYLE CHLORÉ

Phénylhydrazone du chloroéthanalate d'éthyle.



Ce corps a été obtenu en suivant une marche tout à fait semblable à celle suivie précédemment, lors de la condensation des homologues de l'éther acétylacétique chloré α avec les hydrates diazoïques.

Le produit recristallisé dans l'alcool fournit des cristaux très nets de phénylhydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle, fondants à 80°-81°, et dont la formation peut s'expliquer par l'équation :



La production de l'acide benzoïque dans cette réaction a pu être mise en évidence par agitation du liquide surnageant le précipité, avec de l'éther. Le résidu d'évaporation, purifié par cristallisation dans peu d'eau bouillante, laisse déposer un précipité cristallin avec lequel il a été possible d'obtenir les réactions de l'acide benzoïque, notamment le précipité de couleur chair avec Fe^2Cl^6 en solution aqueuse.

Il est à noter que les rendements en produit brut sont moindres que dans les cas précédents et que la purification est moins facile.

Analyse.

II. 0,2227 ont donné Az hum. = 24,3, T = 16°, H₁₀ = 727,6
 I. 1,0564 » AgCl = 0,6572

	TROUVÉ	CALCULÉ POUR (C ₁₀ H ₁₁ Az ₂ O ₂ Cl)
Az %	12,16	12,36
Cl %	15,62	15,67

En résumé, l'étude qui vient d'être faite montre que les hydrates diazoïques réagissent non seulement sur les éthers acétylacétiques chlorés α , mais se conduisent de la même manière vis-à-vis des homologues supérieurs des éthers acétylacétiques chlorés α , mis à ma disposition.

Le sens général de la réaction a encore été le même avec le benzoïlacétate d'éthyle, mais des réactions secondaires semblent en même temps se produire et diminuer beaucoup les rendements.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS DES HYDRAZONES CHLORO- GLYOXYLIQUES

Il serait peut-être plus rationnel de comprendre dans ce chapitre les deux derniers. Cependant je crois préférable de séparer l'étude des corps dont il y est parlé, en raison de l'importance des deux réactions qui sont exposées.

Les corps dont nous avons étudié les modes de formation dans les trois chapitres précédents, renfermant tous dans leur molécule un noyau aromatique, il était logique d'essayer en premier lieu s'ils possédaient les propriétés caractéristiques des corps de ce genre, c'est-à-dire de pouvoir être chlorés, bromés, nitrés, sulfonés.

ACTION DU CHLORE

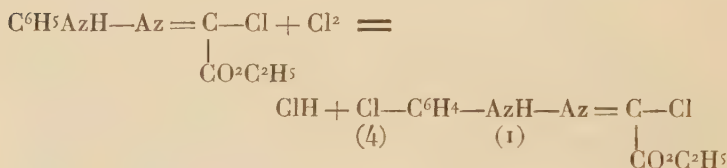
Elle a été étudiée sur la phénylhydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle.

5^{gr}66 de ce corps ont été dissous dans 30 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone redistillé, puis soumis à l'action lente et graduelle d'un volume de chlore sec, tel qu'il y eût en présence des 5^{gr}66 de phénylhydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle le double

de la quantité de chlore qui était nécessaire pour se substituer à un atome d'hydrogène.

Le produit ainsi obtenu, dissous dans l'alcool chaud, laisse déposer par refroidissement de fines aiguilles soyeuses presque blanches, fondant à 146°-148°. Ce point de fusion est celui qui correspond à la parachlorophénylènehydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle, que j'ai obtenue par voie directe, en faisant réagir l'hydrate de diazoparachlorophénylène sur l'acétylacétate d'éthyle α chloré.

La réaction qui lui donne naissance peut être représentée par l'équation :



Analyse.

0,2563 ont donné $\text{H}_2\text{O} = 0,0799$ et $\text{CO}^2 = 0,4337$

	TROUVÉ	CALCULÉ POUR $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Az}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$
C %	46,14	45,97
H %	3,46	3,83

ACTION DU BROME

Elle a été essayée sur la phénylhydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle.

5^{gr}66 de ce corps ont été dissous dans 30 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone, puis additionnés peu à peu d'une solution de 4 grammes de brome dans le même dissolvant. Le mélange ne s'échauffe que fort peu et laisse dégager du gaz bromhydrique.

Le liquide, soumis à l'action de la chaleur, redissout le précipité formé et abandonne par refroidissement des aiguilles soyeuses légèrement jaunes, qui, lavées à l'éther de pétrole, fondent à 163°-164°. Elles ont le même point de fusion que les cristaux de la parabromophénylènehydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle dont elles ont du reste la composition centésimale.

Analyse.

0,2549 ont donné $H^2O = 0,0721$ et $CO^2 = 0,3690$

	TROUVÉ	CALCULÉ POUR $C_{10}H_{10}Az^2O^2BrCl$
C %	39,47	39,27
H %	3,14	3,27

ACTION DE L'IODE

Elle a été essayée sur la phénylhydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle en prenant comme réactif adjuvant l'iodure d'aluminium en dissolution dans le sulfure de carbone.

Il n'a pas été possible d'isoler du liquide le dérivé iodé dont on pouvait espérer la formation.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE

Elle a été essayée sur la phénylhydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle, dans l'espoir d'obtenir ainsi indirectement l'une des nitrophénylhydrazones du chloroglyoxylate d'éthyle, signalées dans le chapitre I.

L'acide nitrique fumant versé sur la phénylhydrazone détermine une réaction explosive, avec dégagement abondant de vapeurs nitreuses.

Si, à une suspension dans l'eau du produit réduit en poudre fine, on ajoute peu à peu de l'acide nitrique de concentration ordinaire, on observe qu'au moment où la phénylhydrazone se trouve en présence de parties égales d'acide nitrique et d'eau, une réaction très vive se produit, en même temps qu'il se dégage un gaz constitué entièrement par du bioxyde d'azote. Cela montre qu'il y a oxydation et que la nitration ne s'est pas produite.

Cet essai recommencé de diverses manières a toujours conduit au même résultat.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE

L'acide sulfurique ne réagit pas à froid sur la phénylhydrazone du chloroxalate d'éthyle ou ses homologues mais, dès qu'on élève la température vers 50°, le produit est décomposé avec dégagement d'un mélange de gaz chlorhydrique et de gaz sulfureux.

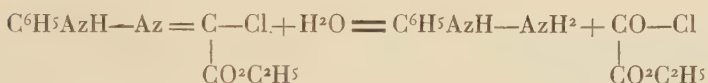
Malgré des essais réitérés, il n'a pas été possible d'isoler du produit de la réaction un produit sulfoné.

ACTION DES ACIDES ÉTENDUS ET CHAUDS

10 grammes de phénylhydrazone du chloroglyoxalate d'éthyle ont été introduits dans un tube avec 30 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique et d'eau et le tout a été porté en tube scellé à une température de 150° à 160° pendant trois heures. Après refroidissement complet, le tube est ouvert par chauffage au chalumeau et on trouve un liquide brun duquel on peut, par alcalinisation avec de la soude et agitation avec de l'éther extraire de l'aniline.

D'autre part, le liquide brun primitif, additionné d'abord de chlorure de calcium, puis d'ammoniaque, fournit un précipité blanc. Ce dernier, traité par de l'acide sulfurique étendu, laisse un résidu de sulfate de chaux et un liquide de filtration qui, par évaporation, abandonne des cristaux d'acide oxalique, reconnaissable à son point de fusion et à ses réactions. La présence d'acide oxalique dans les produits d'hydratation de la phénylhydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle peut s'expliquer de la manière suivante :

Dans une première phase, il y a formation d'hydrazine et de glyoxylate d'éthyle chloré, comme l'indique l'équation :

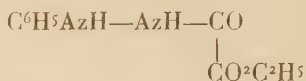


Or, ce dernier corps constitue un chlorure acide qui est décomposé par l'eau avec formation d'acide chlorhydrique et d'oxalate acide d'éthyle que l'eau transforme ensuite en acide oxalique et alcool éthylique. Quant à la phénylhydrazine qui apparaît dans cette équation, elle est décomposée à la température de l'opération en benzine, azote, ammoniaque et aniline.

L'équation précédente, qui représente l'hydratation de la phénylhydrazone du glyoxylate d'éthyle chloré est générale et s'applique à toutes les hydrazones, qui sont ainsi scindées en hydrazine et aldéhyde; celles-ci pouvant inversement par leur combinaison régénérer le produit primitif.

Il est curieux de constater ici que, d'une part, ce produit d'hydratation est un chlorure acide, qui ne résiste même pas à l'action de l'eau et que, d'autre part, l'action de la phénylhydrazine sur le chloroxalate d'éthyle fournit non point la phénylhydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle, mais bien, ainsi que l'a

démontré M. FAVREL, la phénylhydrazide de l'oxalate acide d'éthyle (1), soit :



En résumé, les hydrazones glyoxyliques chlorées ne peuvent pas être préparées directement; elles peuvent seulement être obtenues par l'action des hydrates diazoïques sur les éthers acétylacétiques chlorés α .

(1) FAVREL, *Bull. Soc. Chim.*, t. XI, p. 649, ann. 1897.

CHAPITRE V

TRANSFORMATION DES HYDRAZONES CHLOROGLYOXYLIQUES EN DIHYDROTÉTRAZINES

La possibilité d'effectuer une semblable transformation a déjà été envisagée par DOUGLAS ANDERSON BOWACK et Arthur LAPWORTH ⁽¹⁾, car, dans leur mémoire, ces auteurs annoncent avoir pu effectuer cette réaction au moyen de la soude concentrée.

Ils obtinrent ainsi, en partant de la phénylhydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle, la diphenyldihydrotétrazinedicarbonat d'éthyle, tandis qu'ils préparèrent la diparatotuidihydrotétrazinedicarbonat d'éthyle au moyen de la paratotuidhydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle.

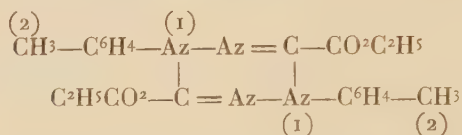
J'ai répété les expériences des auteurs précités et ai obtenu, en effet, les deux dihydrotétrazines décrites dans leur mémoire. J'ai ensuite essayé de préparer par le même procédé les dihydrotétrazines correspondantes à d'autres hydrazones chloroglyoxyliques. J'ai été amené ainsi à constater que le mode de préparation indiqué par DOUGLAS ANDERSON BOWACK et Arthur LAPWORTH, qui donnait déjà d'assez mauvais résultats pour l'obtention des deux corps découverts par ces

(1) *Proceedings Chem. Soc.* 21, 257, 24/11 1905.

auteurs, ne permettait pas d'obtenir d'autres dihydro-tétrazines.

Il a donc fallu rechercher une autre méthode d'une application plus générale. La description des corps ainsi obtenus fait l'objet de ce chapitre.

DIORTHOTOLUYLÈNEDIHYDROTÉTRAZINEDICARBONATE D'ÉTHYLE



Un dixième de molécule de phénylhydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle est dissous à chaud dans 100 centimètres cubes d'alcool à 95°.

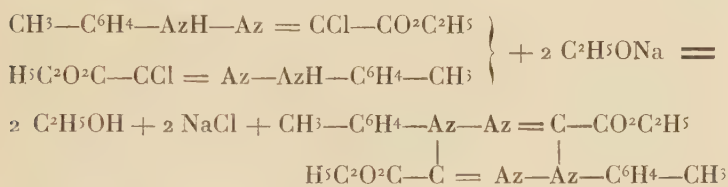
La solution refroidie est alors additionnée goutte à goutte et en agitant constamment, de 1/10 de molécule (2^{gr} 3) de sodium dissous dans 50 centimètres cubes d'alcool à 95°.

Le mélange s'échauffe légèrement et laisse déposer presque aussitôt un précipité formé d'aiguilles cristallines noirâtres qui sont bientôt recouvertes d'un dépôt blanchâtre.

Le mélange est abandonné à lui-même pendant quelques heures et le précipité obtenu est séparé du liquide surnageant. Après évaporation de l'alcool dont il est imprégné, le précipité est lavé à l'eau qui enlève le chlorure de sodium formé. Le rendement en produit brut est 70 %. Le rendement par le procédé de Lapworth, 22 %.

Il est ensuite dissous dans la plus petite quantité possible de chloroforme chaud et additionné de deux fois son volume d'alcool à 95°. Le précipité formé est

redissous à chaud et le liquide est abandonné à un refroidissement lent. Il se sépare ainsi de beaux cristaux de couleur rouge foncé, ayant par transparence des reflets bleutés. Ces cristaux fondent à 150°-151° et ont la composition de la diorthotoluylnèdihydrotétrazinedicarbonatè d'éthyle dont la production s'explique très simplement par l'équation suivante :

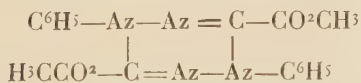


Analyse.

- I. 0,3589 ont donné $\text{H}_2\text{O} = 0,1994$ et $\text{CO}^2 = 0,8497$
 II. 0,4191 » $\text{H}_2\text{O} = 0,2344$ et $\text{CO}^2 = 0,9950$
 III. 0,2010 » Az hum. = 24^{cc} 4, T = 19°5, $\text{H}_{20} = 749,5$

	TROUVÉ			CALCULÉ POUR $\text{C}^{22}\text{H}^{24}\text{Az}^4\text{O}^4$
	I	II	III	
C %	64,56	64,74	—	64,70
H %	6,17	6,21	—	5,88
Az %	—	—	13,74	13,72

DIPHÉNYLDIHYDROTÉTRAZINEDICARBONATE DE MÉTHYLE



Ce corps a été obtenu en partant d'un dixième de molécule de phénylhydrazone du chloroglyoxylate de méthyle dissous dans 100 centimètres cubes d'alcool méthylique et d'un dixième de molécule (2^{gr} 3) de sodium dissous dans l'alcool méthylique.

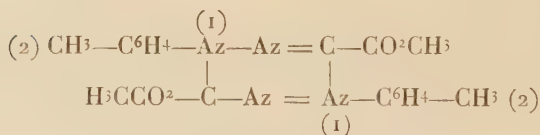
Le rendement en produit brut atteint 68 %, tandis que le procédé Douglas Anderson Bowack et Lapworth le fournit avec un rendement maximum de 20 %. Après cristallisation dans le mélange de chloroforme et d'alcool méthylique, le corps se présente sous la forme d'aiguilles de couleur violette, fondant à 143°-144°.

Analyse.

- I. 0,3397 ont donné $H_2O = 0,1464$ et $CO_2 = 0,7665$
 II. 0,3426 » $H_2O = 0,1446$ et $CO_2 = 0,7738$
 III. 0,3422 » Az hum. = 47^{cc} 7, T = 14°, $H_{17} = 736,2$

	TROUVÉ			CALCULÉ POUR $C^{18}H^{16}Az^4O^4$
	I	II	III	
C %.....	61,53	61,59		61,36
H %.....	4,81	4,68		4,54
Az %.....			15,87	15,90

DIORTHOTOLUYLÈNEDIHYDROTÉTRAZINEDICARBONATE
DE MÉTHYLE



Ce corps a été obtenu comme le précédent et a fourni un rendement, en produit brut, de 72 %, tandis que par le procédé primitif le rendement atteint seulement 21 %.

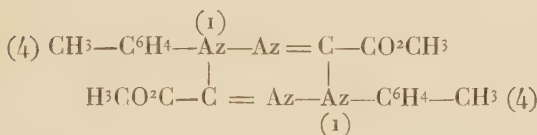
Il s'est séparé de la solution dans le mélange de chloroforme et d'alcool méthylique des aiguilles cristallines rougeâtres, fondant à 164°.

Analyse.

0,3720 ont donné $H_2O = 0,1918$ et $CO^2 = 0,8598$
 0,2423 » Az hum. = 31^{cc} , $T = 16^{\circ}$, $H_{18} = 745,6$

	TROUVÉ	CALCULÉ POUR $C^{20}H^{20}Az^4O^4$
C %.....	63,02	63,15
H %.....	5,72	5,26
Az %.....	14,59	14,73

DIPARATOLUYLÈNEDIHYDROTÉTRAZINEDICARBONATE
 DE MÉTHYLE



La préparation de ce corps ne présente pas plus de difficulté que celle des corps précédemment décrits.

Les rendements obtenus par la méthode au méthylate de sodium sont toujours bien supérieurs à ceux que l'on obtient lorsqu'on lui substitue la soude concentrée. Dans le premier cas, le rendement est 64 % et seulement 17 % dans le second.

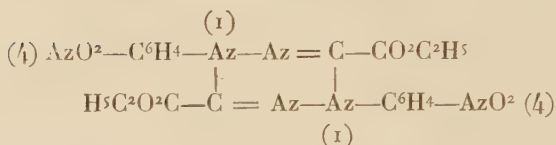
Le corps se présente en cristaux de couleur violette, fondant à 157° - 158° .

Analyse.

0,3442 ont donné $H_2O = 0,1542$ et $CO^2 = 0,7987$
 0,3253 » Az hum. = 42^{cc} , $T = 18^{\circ}$, $H_{17} = 743,8$

	TROUVÉ	CALCULÉ POUR $C^{20}H^{20}Az^4O^4$
C %.....	63,28	63,15
H %.....	4,97	5,26
Az %.....	14,79	14,73

DIPARANITROPHÉNYLÈNE DIHYDROTÉTRAZINE-
DICARBONATE D'ÉTHYLE



Les corps de cette série, décrits jusqu'ici, ont pu être obtenus en faisant réagir les hydrazones soit sur la soude, soit sur l'éthylate de sodium, la deuxième méthode fournissant toujours des rendements bien supérieurs. La paranitrophénylènehydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle, soumise à l'influence de la soude ne fournit pas la dihydrotétrazine correspondante. Par contre, l'emploi de l'alcool sodé fournit l'hydrotétrazine cherchée, avec un rendement de 80 %.

En dissolvant le produit brut dans la plus petite quantité possible de nitrobenzène chaud et étendant de deux volumes d'alcool, il se dépose au bout de peu de temps, une poudre jaune, d'apparence amorphe, qui, à l'examen microscopique, apparaît comme cristallisée. Cette poudre, lavée à l'alcool, fond à 226°-228°.

Le produit obtenu a une couleur fort différente de celle des produits décrits précédemment et qu'il faut évidemment attribuer à la présence du groupe AzO².

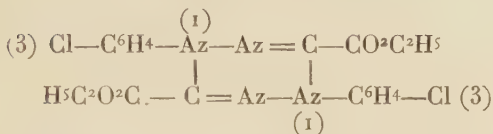
Analyse.

0,2628 ont donné H²O = 0,0950 et CO² = 0,4921

0,2117 » Az. hum. = 34^{cc}8, T = 24°, H₂₆ = 737,4

	TROUVÉ	CALCULÉ POUR C ²⁰ H ¹⁸ Az ⁶ O ⁸
C %.....	51,06	51,06
H %.....	4,01	3,82
Az %.....	17,78	17,87

**DIMÉTACHLOROPHÉNYLÈNE DIHYDROTÉTRAZINE-
DICARBONATE D'ÉTHYLE**



La préparation de ce corps n'offre rien de particulier à signaler. Le rendement en produit brut s'élève à 36 % par le procédé de l'éthylate de sodium et est nul quand on substitue la soude à ce dernier.

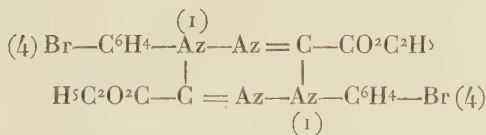
Le produit brut, dissous dans l'alcool, abandonne par évaporation des cristaux de couleur rouge orangée, fondant à 122°.

Analyse.

0,2681 ont donné $\text{H}_2\text{O} = 0,0879$ et $\text{CO}^2 = 0,5275$
 0,2113 » Az hum. = 23^{cc}7, T = 18°, $\text{H}_{19} = 744$
 0,2490 » AgCl = 0,1585

	TROUVÉ	CALCULÉ POUR $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Az}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$
C %.....	53,65	53,45
H %.....	3,65	4,00
Az %.....	12,65	12,69
Cl %.....	15,74	15,81

**DIPARABROMOPHÉNYLÈNE DIHYDROTÉTRAZINE-
DICARBONATE D'ÉTHYLE**



La parabromophénylènehydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle qui servait à préparer ce corps étant

peu soluble dans l'alcool, j'ai modifié le mode opératoire. Je me suis borné à en mélanger intimement 10 grammes (réduits en poudre très fine) avec 50 centimètres cubes d'alcool et à ajouter peu à peu à la masse fluide ainsi obtenue, en agitant, la quantité correspondante de sodium dissous dans l'alcool.

Après contact de plusieurs heures, le résidu insoluble a été séparé, lavé ensuite avec de l'eau alcalinisée par de la soude et finalement desséché.

Rendement : 39 %.

La dissolution dans l'alcool chaud de ce produit brut, fournit par refroidissement et évaporation une masse jaune feutrée, formée de petits cristaux fondant à 147°-148°. Ce corps n'a pu être obtenu par l'action de la soude sur l'hydrazone correspondante.

Analyse.

0,2452 ont donné $H_2O = 0,0736$ et $CO_2 = 0,4014$
 0,2093 » Az humide = 19^{cc}2, T = 17°; $H_{18} = 740$
 0,2285 » AgBr = 0,1584

	TROUVÉ	CALCULÉ POUR $C^{20}H^{18}Az^4O^4Br^2$
C%.....	44,60	44,60
H%.....	3,33	3,34
Az%.....	10,33	10,40
Br%.....	29,49	29,73

Après avoir étudié l'action de l'alcool sodé sur les hydrazones glyoxyliques chlorées et montré qu'il était possible d'obtenir facilement les dihydrotétrazines correspondantes, je me suis demandé si les dihydrazones chloroglyoxyliques seraient susceptibles de fournir des corps de constitution analogue et j'ai effectué un essai sur la ditolyldihydrazone du chloroglyoxylate de méthyle, en suivant le mode

opératoire décrit pour la diparabromophénylène-dihydrotétrazinedicarbonat d'éthyle. J'ai isolé ainsi un produit de couleur brune, trop peu soluble dans les dissolvants pour être obtenu cristallisé et pour pouvoir se prêter à la détermination du poids moléculaire.

Néanmoins, la ditolyldihydrazone du chloroglyoxylate de méthyle primitive étant insoluble dans l'alcool méthylique, il a été possible de séparer, par épuisement avec ce dissolvant, du produit brut de la réaction, une petite portion d'un corps qui, après dessiccation, a fourni à l'analyse les résultats suivants :

Analyse.

0,2696 ont donné $H^2O = 0,1257$ $CO^2 = 0,6246$

	TROUVÉ	CALCULÉ POUR $C_{40}H_{36}Az_8O^8$ ou $(C_{20}H_{18}Az_4O^4)$
C %	63,17	63,49
H %	5,17	4,76

En examinant les résultats ci-dessus, on voit que la composition de ce corps se rapproche singulièrement de celle du produit qui résulterait de la condensation d'une ou de deux molécules de ditolyldihydrazone du chloroglyoxylate de méthyle, avec élimination, dans ce dernier cas, de quatre atomes de chlore (sous forme de NaCl) et de quatre atomes d'hydrogène (sous forme d'alcool).

Toutefois, comme il n'a pas été possible de déterminer le poids moléculaire de ce corps, je ne peux lui attribuer avec certitude cette constitution.

En résumé, l'action de l'alcoolate de sodium sur les hydrazones glyoxyliques, permet d'obtenir des dihydrotétrazines qui ne peuvent être obtenues par l'action de la soude sur ces mêmes corps.

En examinant la couleur des corps obtenus, on voit que la substitution des deux atomes d'hydrogène dans la diphényldihydrotétrazinedicarbonat d'éthyle par deux atomes de chlore, de brome, ou par deux groupes AzO^3 à pour effet de donner des dihydrotétrazines d'une couleur bien différente de celle du produit primitif.

Il convient enfin d'ajouter que des essais tentés sur la diphényldihydrotétrazinedicarbonat d'éthyle, il résulte que ces corps ne peuvent être transformés par l'action du brome ou du chlore dans les dihydrotétrazines bromées ou chlorées étudiées dans ce chapitre.

CHAPITRE VI

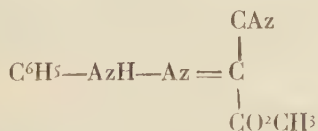
ACTION DES HYDRAZONES CHLOROGLYOXYLIQUES SUR LE CYANURE DE POTASSIUM

En considérant la constitution des hydrazones chloroglyoxyliques, on voit qu'elles possèdent un atome de chlore fixé sur le carbone et semblent ainsi être les éthers chlorhydriques d'une série d'alcools tertiaires particuliers, à fonction hydrazone.

Il m'a paru intéressant de rechercher si leurs propriétés étaient d'accord avec cette manière de voir et si, comme les éthers halogénés d'alcools à fonction simple, ces hydrazones pourraient faire double décomposition avec quelques sels alcalins, les cyanures en particulier, et donner ainsi naissance à des nitriles à fonction hydrazone.

PHÉNYLHYDRAZONE DU CYANOGLYOXYLATE DE MÉTHYLE

Phénylhydrazone du cyanoéthanalate de méthyle.

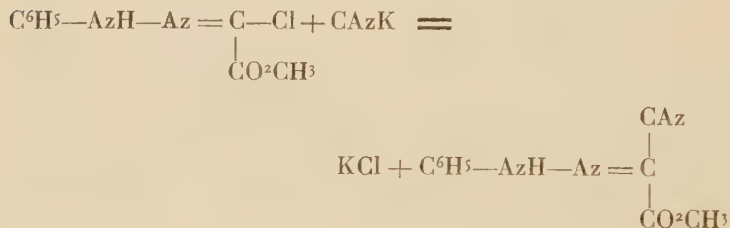


8 grammes de phénylhydrazone du chloroglyoxylate de méthyle sont dissous dans 50 centimètres cubes d'alcool méthylique, et le liquide est ensuite additionné de la quantité équimoléculaire de cyanure de potassium en solution aqueuse au tiers.

Le mélange, qui s'échauffe spontanément, est abandonné au repos pendant une demi-heure, puis additionné peu à peu d'une solution étendue de soude. Il se produit ainsi un liquide coloré qui, séparé par filtration d'un peu de produit primitif non entré en réaction, est ensuite additionné d'un excès d'acide chlorhydrique.

Vingt-quatre heures après, on recueille un précipité cristallin dont le poids correspond, en produit brut, à un rendement de 47 %. Dissous dans l'alcool méthylique, il abandonne par évaporation un mélange de cristaux qui fondent entre 128° et 141°.

Ils ont la composition de la phénylhydrazone du cyanoglyoxylate de méthyle dont la formation s'explique par l'équation :



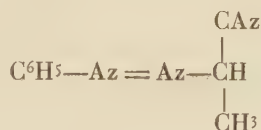
Antérieurement, M. HALLER⁽¹⁾ avait obtenu, par l'action de l'hydrate de diazobenzène sur le cyanacétate de méthyle, un corps fondant entre 128° et 141° et ayant la composition centésimale de celui que j'ai décrit. Peu de temps après, KRÜCKEBERG⁽²⁾, frappé de l'anomalie présentée par le point de fusion du produit

(1) HALLER, *C. R. Ac. Sc.*, t. CVI, p. 1171, ann. 1888.

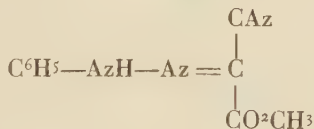
(2) KRÜCKEBERG, *J. f. prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 591, ann. 1893.

décrit par M. Haller, montrait qu'il était en réalité constitué par un mélange de deux isomères, transformables l'un dans l'autre, et qu'il désigna sous le nom de formes α et β . La première forme α , instable, s'obtient par sursaturation de la solution de ce corps dans les alcalis étendus, par les acides minéraux; elle fond à 115° . La modification β , stable, résulte de l'action du gaz carbonique sur la solution alcaline de la forme α ou β : elle fond à 141° .

Ce corps fut tour à tour considéré comme un azoïque mixte, c'est-à-dire comme ayant la constitution :



ou comme une hydrazone représentée par la formule



sans qu'aucun argument décisif fût apporté en faveur de l'une ou l'autre constitution.

Ce ne fut qu'en 1900 qu'il fut définitivement établi par les travaux de M. FAVREL ⁽¹⁾, relatifs à l'action des hydrates diazoïques sur les éthers acétylcyanacétiques et alcoylcyanacétiques, que ce corps ne pouvait être qu'une hydrazone.

L'obtention de ce produit à partir de la phénylhydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle et du cyanure

(1) FAVREL, *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXI, p. 190, ann. 1900; t. CXXXII, p. 983, ann. 1901.

de potassium assigne indubitablement à ce corps cette même constitution et vient confirmer les conclusions de M. FAVREL.

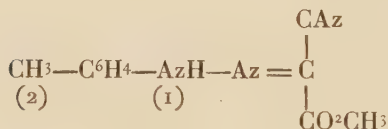
Analyse.

0,2044 ont donné $H_2O = 0,0799$ et $CO^2 = 0,4440$
 0,2015 » Az hum. $37^{cc} I$, $T = 19^{\circ}$, $H_{21} = 742,6$

	TROUVÉ	CALCULÉ POUR $C_{10}H^9AZ^3O^2$
C %	59,23	59,11
H %	4,33	4,43
Az %	20,59	20,68

ORTHOTOLUYLÈNEHYDRAZONE DU CYANOGLYOXYLATE
 DE MÉTHYLE

Orthotoluylènehydrazone du cyanoéthanalate
 de méthyle.



Rendement en produit brut : 94 %.

Le dérivé α , obtenu par cristallisation dans l'alcool méthylique, se présente en aiguilles soyeuses, fondant à 167° - 168° , point de fusion donné par M. HALLER ⁽¹⁾ pour ce même dérivé α ($167^{\circ} 2$).

Analyse.

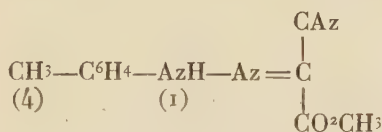
I. 0,2551 ont donné $H_2O = 0,1192$ $CO^2 = 0,5698$
 II. 0,2055 » Az hum. $35^{cc} 9$, $T = 21^{\circ}$, $H_{2205} = 748,1$

(1) HALLER, *C. R. Ac. Sc.*, t. CVI, p. 1171-1174, ann. 1888.

	TROUVÉ		CALCULÉ POUR $C_{11}H_{11}Az^3O_2$
	I	II	
C %.....	60,91		60,82
H %.....	5,19		5,06
Az %.....		19,48	19,35

PARATOLUYLÈNEHYDRAZONE DU CYANOGLYOXYLATE DE MÉTHYLE

Paratoluylènehydrazone du cyanoéthanoate de méthyle.



Rendement : 42 %.

J'ai obtenu des aiguilles jaunes fondant à 118°-119°, qui constituent vraisemblablement le dérivé α instable, non signalé jusqu'à ce jour.

Le point de fusion indiqué par M. HALLER⁽¹⁾, soit 133°-135°, se rapporte à la modification β , stable.

Analyse.

I. 0,2010 ont donné $H_2O = 0,0968$ et $CO_2 = 0,4492$

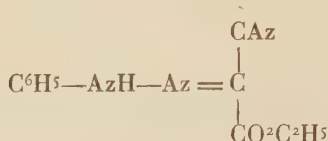
II. 0,2062 » Az hum. 36^{cc}1, T = 20°, $H_{22} = 747,4$

	TROUVÉ		CALCULÉ POUR $C_{11}H_{11}Az^3O_2$
	I	II	
C %.....	60,94		60,82
H %.....	5,01		5,06
Az %.....		19,43	19,35

(1) HALLER, *C. R. Ac. Sc.*, t. CVI, p. 1171-1174, ann. 1888.

PHÉNYLHYDRAZONE DU CYANOGLYOXYLATE D'ÉTHYLE

Phénylhydrazone du cyanoéthanalate d'éthyle.



Le produit obtenu fond à 124°, point de fusion identique à celui indiqué par M. HALLER ⁽¹⁾ pour le dérivé α.

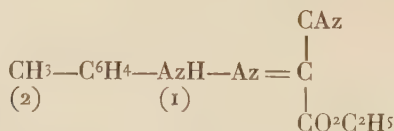
Analyse.

- I. 0,2296 ont donné H²O=0,1035 et CO²=0,5128
 II. 0,1989 » Az hum. 35^{cc} I, T=23°, H₂₄=747,4

	TROUVÉ		CALCULÉ POUR C ¹¹ H ¹¹ Az ³ O ²
	I	II	
C %.....	60,91	—	60,82
H %.....	5,00	—	5,06
Az %.....	—	19,46	19,35

ORTHOTOLUYLÈNEHYDRAZONE DU CYANOGLYOXYLATE D'ÉTHYLE

Orthotoluyènehydrazone du cyanoéthanalate d'éthyle.



Rendement obtenu : 63 %.

(1) HALLER, *C. R. Ac. Sc.*, t. CVI, p. 1171, ann. 1888.

Le point de fusion, 84° - 133° , du produit brut qui est déjà cristallisé en grande partie, montre que le produit obtenu est un mélange du dérivé α qui fond à 85° et du dérivé β qui fond à 133° ainsi que l'a indiqué KRÜCKEBERG (1).

Une deuxième cristallisation fournit des cristaux fondant entre 91° et 133° , ce qui tient évidemment à ce qu'une partie de l'isomère α s'est transformée en dérivé β , par simple cristallisation.

Les deux espèces de cristaux ne se distinguent du reste pas à la loupe.

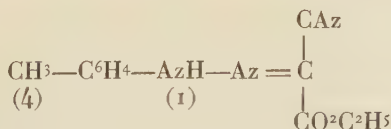
Analyse.

- I. 0,3388 ont donné $H^2O = 0,1707$ et $CO^2 = 0,7773$
 II. 0,2404 » Az hum. $39^{cc}3$, $T = 23^{\circ}$, $H_{23} = 745,7$

	TROUVÉ		CALCULÉ POUR
	I	II	$C^{12}H^{18}Az^8O^2$
C %	62,56		62,33
H %	5,59		5,62
Az %		18,00	18,18

PARATOLUYLÈNEHYDRAZONE DU CYANOGLYOXYLATE D'ÉTHYLE

Paratoluyllènehydrazone du cyanoéthanalate d'éthyle.



Rendement : 38 %.

Le corps, obtenu par cristallisation dans l'alcool éthylique, est le dérivé β stable. Il fond à 72° - 73° ,

(1) KRÜCKEBERG, *J. f. prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 591-592, ann. 1893.

point de fusion indiqué par KRÜCKEBERG (1) lors de ses essais, la modification α ayant, d'après cet auteur, comme point de fusion, 118°.

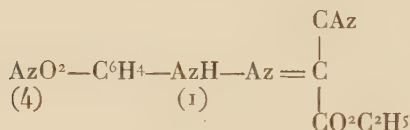
Analyse.

- I. 0,2610 ont donné $H^2O = 0,1317$ et $CO^2 = 0,5949$
 II. 0,2142 » Az hum. 35^{cc}8, T = 25°, $H_{25} = 743,8$

	TROUVÉ		CALCULÉ POUR $C^{12}H^{13}Az^3O^2$
	I	II	
C %.....	62,15		62,33
H %.....	5,60		5,62
Az %.....		18,16	18,18

PARANITROPHÉNYLÈNEHYDRAZONE
 DU CYANOGLYOXYLATE D'ÉTHYLE

Paranitrophénylènehydrazone du cyanoéthanalate
 d'éthyle.



Rendement : 67 %.

Le produit brut, fondant à 152°-154° dissous dans le nitrobenzène, se sépare par addition d'éther de pétrole, sous forme d'aiguilles jaunes, fondant à 152°-153°, et qui ont la composition de la paranitrophénylènehydrazone du cyanoglyoxylate d'éthyle.

Ce même corps, dissous dans le benzène bouillant, se sépare, par refroidissement, en cristaux fondant entre 164° et 184°, points de fusion qui sont très voi-

(1) KRÜCKEBERG, *J. f. prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 591-592, ann. 1893.

sins de ceux indiqués par UHLMANN ⁽¹⁾ pour le dérivé α et pour le dérivé β . Il est vraisemblable, d'après cela, que le corps désigné par UHLMANN, comme la modification α , est souillé par un peu du dérivé β .

Analyse.

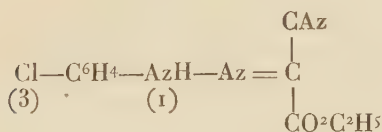
I. 0,2421 ont donné $H^2O = 0,0898$ et $CO^2 = 0,4475$

II. 0,2012 » Az hum. $39^{cc}3$, $T = 23^{\circ}$, $H_{24} = 741,1$

	TROUVÉ		CALCULÉ POUR $C^{11}H^{10}Az^4O^4$
	I	II	
C %.....	50,40		50,38
H %.....	4,12		3,81
Az %.....		21,36	21,37

MÉTACHLOROPHÉNYLÈNEHYDRAZONE DU CYANO-
GLYOXYLATE D'ÉTHYLE

Métachlorophénylènehydrazone du cyanoéthanoate
d'éthyle.



Ce corps, obtenu pour la première fois par moi, a été préparé en triturant 10 grammes de métachlorophénylènehydrazone du chloroglyoxylate d'éthyle, avec 50 centimètres cubes d'alcool et la quantité équimoléculaire de cyanure de potassium, puis terminant l'opération comme précédemment.

(1) UHLMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXVIII, p. 382, ann. 1895.

Plusieurs cristallisations dans l'alcool ne modifient pas le point de fusion du corps obtenu qui, dès lors, représente la forme stable fondant à 143°-144°.

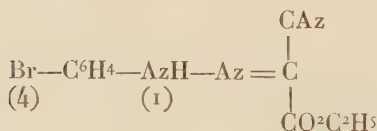
Analyse.

I. 0,2227	ont donné	H ² O = 0,0785 et CO ² = 0,4293
II. 0,2085	»	Az hum. 31 ^{cc} 9, T = 25°, H ₂ S = 737,9
III. 0,2386	»	AgCl = 0,1345

	TROUVÉ			CALCULÉ POUR C ¹¹ H ¹⁰ Az ³ O ² Cl
	I	II	III	
C %.....	52,56			52,48
H %.....	3,91			3,97
Az %.....		16,48		16,69
Cl %.....			13,94	14,11

**PARABROMOPHÉNYLÈNEHYDRAZONE
DU CYANOGLYOXYLATE D'ÉTHYLE**

**Parabromophénylènehydrazone
du cyanoéthanoate d'éthyle.**



Ce corps, également obtenu pour la première fois, se prépare comme le précédent.

Plusieurs cristallisations dans l'alcool n'ont pas pour effet de modifier le point de fusion des cristaux, soit 153°, qui, dès lors, constituent la modification stable β.

Analyse.

- I. 0,2095 ont donné $\text{H}_2\text{O} = 0,0674$ et $\text{CO}_2 = 0,3434$
 II. 0,1982 » Az hum. 25^{cc} , $\text{T} = 25^{\circ}$, $\text{H}_{26} = 738,8$
 III. 0,3180 » AgBr = 0,2008

	TROUVÉ			CALCULÉ POUR $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{Az}^3\text{O}^2\text{Br}$
	I	II	III	
C %	44,69			44,59
H %	3,57			3,71
Az %		14,10		14,18
Br %			26,86	27,02

CONCLUSIONS

1° La condensation des hydrazones chloroglyoxyliques à partir de l'éther acétylacétique chloré et des hydrates diazoïques est un fait général, puisqu'elle se produit non seulement avec les hydrates diazoïques correspondants à l'aniline et aux toluidines ortho et para, mais encore avec des dérivés ortho, méta ou para des anilines chlorées, nitrées et des acides amidobenzoïques.

2° Cette réaction se produit encore entre les hydrates tétrazoïques et l'éther acétylacétique chloré α et permet d'obtenir des dihydrazones chloroglyoxyliques moins pures toutefois que celles obtenues à partir des hydrates diazoïques des monamines.

3° Les homologues supérieurs de l'acétylacétate d'éthyle chloré α , le propionylacétate d'éthyle chloré α , l'isobutyrylacétate d'éthyle chloré α , l'isovalérylacétate d'éthyle chloré α , réagissent sur les hydrates diazoïques et donnent naissance aux hydrazones chloroglyoxyliques correspondantes, en même temps qu'il y a élimination d'acide propionique, isobutyrique ou isovalérique.

4° Dans les mêmes circonstances, le benzoylacétate d'éthyle chloré donne des hydrazones chloroglyoxyliques et de l'acide benzoïque.

5° Les hydrazones chloroglyoxyliques peuvent être chlorées ou bromées; et j'ai observé que dans les corps obtenus le chlore ou le brome était substitué en para.

6° L'hydratation des hydrazones chloroglyoxyliques ne fournit pas, comme cela a lieu avec les hydrazones appartenant à d'autres séries, l'aldéhyde correspondante, mais de l'acide oxalique.

7° L'éthylate de sodium opère beaucoup mieux la transformation des hydrazones chloroglyoxyliques en dihydrotétrazines que ne le fait la soude concentrée, et j'ai pu, grâce à cette propriété, préparer un certain nombre de corps appartenant à cette série.

8° Les hydrazones chloroglyoxyliques réagissent sur le cyanure de potassium en solution alcoolique et donnent naissance à une série de corps dont la constitution fut longtemps discutée : les hydrazones cyanoglyoxyliques.

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 6 juillet 1914,

Le Directeur de l'École Supérieure de Pharmacie,

Dr L. BRUNTZ.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 7 juillet 1914,

Le Recteur de l'Académie,

CH. ADAM,

Membre de l'Institut.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	1
HISTORIQUE.	9
CHAPITRE I. — Action des hydrates diazoïques sur l'éther acétylacétique α chloré	13
— II. — Action des hydrates tétrazoïques sur l'acé- tylacétate d'éthyl chloré α	35
— III. — Nouveaux modes de production des hydra- zones chloroglyoxyliques	45
— IV. — Propriétés des hydrazones chloroglyoxyli- ques.	55
— V. — Transformation des hydrazones chloro- glyoxyliques en dihydrotétrazines	61
— VI. — Action des hydrazones chloroglyoxyliques sur le cyanure de potassium.	71
CONCLUSIONS	83
